

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 544.228

ГРНТИ 31.15.19; 31.15.33; 31.17.15; 29.19.17; 29.19.11

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации _____/Иванов А.О./ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П1476 от 03 сентября 2009 г. и Дополнению от 29 октября 2009 г. № 1/П1476,
Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 2/П1476, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 3,
Дополнению от 05 марта 2011 г. № 4

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Фазовая стабильность, кристаллическая структура, электрические и термические свойства сложнооксидных материалов
Руководитель проекта: _____/Аксенова Татьяна Владимировна (подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П1476 от 03 сентября 2009 и Дополнению от 29 октября 2009 г. № 1/П1476, Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 2/П1476, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 3 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Аксенова Т.В.
	подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Вылков А.И.
	подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Емельянова Ю.В.
	подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Кочетова Н.А.
	подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Пестов А.В.
	подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 83 с., 1 ч., 32 рис., 9 табл., 20 источн., 1 прил.

Ключевые слова: слоистые перовскиты; рентгенофазовый анализ; кристаллическая структура; термогравиметрия; кислородная нестехиометрия; топливные элементы; мембраны; катализаторы.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № П1476 "Фазовая стабильность, кристаллическая структура, электрические и термические свойства сложнооксидных материалов" (шифр "НК-187П") от 03 сентября 2009 по направлению "Физическая химия. Электрохимия. Физические методы исследования химических соединений" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий" федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы – Изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов семейств перовскита и BIMEVOX.

Целями третьего этапа НИР являются: (1) Фазовая и структурная аттестация оксидных материалов семейства перовскита; аттестация свойств оксидных материалов: гранулометрический анализ; определение кислородной нестехиометрии. Систематизация полученных результатов; (2) Создание теоретических моделей взаимосвязывающих состав-структуру-свойства сложнооксидных материалов семейства перовскита; (3) Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических и экспериментальных исследований; (4) Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов; (5) Публикация результатов НИР в зарубежных журналах и в журналах ВАК.

Методы, используемые для синтеза сложнооксидных материалов:

стандартная керамическая технология;

глицерин-нитратная технология.

Методы, используемые для фазовой и структурной аттестации оксидов:

рентгеновская порошковая дифракция;

полнопрофильный анализ Ритвелда.

Методы, используемые для аттестации физико-химических свойств оксидов:

гранулометрический анализ;

высокотемпературная термогравиметрия;

кулонометрическое титрование.

Синтез оксидов: Оборудование для синтеза и термообработки оксидных материалов: планетарная мельница Pulverizette 7 (Fritch, Германия), камерные и высокотемпературные печи ($25 < T, ^\circ\text{C} < 1600$).

Аттестация оксидов: Приборы для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов: дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE.

Аттестация физико-химических свойств оксидов: Лазерный анализатор распределения частиц по радиусам производства Shimadzu SALD-7101 (Япония). Оригинальные установки для измерения кислородной нестехиометрии методом кулонометрического титрования. Термовесы STA 409 PC (Netzsch, Германия).

Аналитический отчет: Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Необходимое программное обеспечение.

Результаты:

- 1) получены сложные оксиды семейств перовскита; проведена фазовая аттестация продуктов синтеза;
- 2) установлены области гомогенности твердых растворов на основе кобальтита неодима-бария; проведена структурная аттестация оксидных материалов: рассчитаны параметры элементарных ячеек, построены зависимости параметров ячеек от состава твердых растворов;
- 3) проведена аттестация физико-химических свойств оксидных материалов семейства перовскита: определен размер частиц порошков; получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода;
- 4) проведен анализ дефектной структуры исследованных перовскитов: рассчитаны концентрации всех типов точечных дефектов; определены парциальные мольные энтальпии и энтропии процесса растворения кислорода в кристаллической решетке;
- 5) разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов; в практикум студентов 4 курса введены новые лабораторные работы.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
СПИСОК БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	6
1. ВВЕДЕНИЕ	7
2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	8
2.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах	8
2.2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований	13
2.2.1. Фазовая и структурная аттестация оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$	13
2.2.2. Аттестация физико-химических свойств оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$	18
Гранулометрический анализ.....	18
Кислородная нестехиометрия	19
2.2.3. Создание теоретических моделей взаимосвязывающих состав-структуру-свойства сложнооксидных материалов семейства перовскита.....	25
Сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	25
Сложный оксид $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	40
2.3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований	45
2.3.1. Алгоритм	45
2.3.2. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников экспериментальных и теоретических исследований	45
2.3.3. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики	46
2.3.4. Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей	47
2.3.5. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов	47
3. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	69
Список литературы.....	70
Приложение А	72

СПИСОК БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;

T – температура;

V – объем элементарной ячейки;

a, b, c – параметры элементарной ячейки;

P_{O_2} – парциальное давление кислорода;

x – содержание меди в $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$;

РФА – рентгенофазовый анализ;

R_{Br} – брэгговский фактор сходимости;

R_f – структурный фактор сходимости;

R_p – профильный фактор сходимости;

δ – кислородная нестехиометрия;

r – радиус иона;

ЭО – относительная электроотрицательность;

Номенклатура Крегера-Винка:

$V_O^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода;

Sr'_{La} – ион стронция, на месте лантана, с эффективным зарядом -1 ;

Me'_{Co} – ион металла, на месте кобальта, с эффективным зарядом -1 ;

Me^{\bullet}_{Co} – ион металла, на месте кобальта, с эффективным зарядом $+1$;

e' – электрон;

h^{\bullet} – дырка;

1. ВВЕДЕНИЕ

Пристальное внимание отечественных и зарубежных исследователей уже достаточно большое время направлено на изучение сложных оксидов со структурой перовскита, в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники, в качестве электродов ТОТЭ, кислородных датчиков, катализаторов, кислородных мембран. Практическое использование данных соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет в широких пределах варьировать состав по кислороду, проводить легирование катионами в А- и/или В-позициях решетки и существенно изменять физико-химические свойства. В настоящее время ведутся активные исследования с целью получения составов с необходимыми целевыми свойствами.

Помимо классических перовскитных фаз большой интерес исследователей привлекают, так называемые, двойные перовскиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Эти соединения обладают высокой электронно-ионной проводимостью, подвижностью кислородной подрешетки и гигантским магнитосопротивлением. Физико-химические свойства оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, непосредственно зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает как содержание кислорода, так и введение добавок в подрешетку кобальта. В связи с этим информация о кристаллографических особенностях, кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности подобных соединений на сегодняшний день является актуальной.

По результатам анализа теоретических и экспериментальных исследований, проведенных на первом и втором этапах государственного контракта, были сформулированы направления дальнейших исследований:

1. Провести фазовую аттестацию оксидных материалов семейства перовскита. Определить границы существования твердых растворов состава $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$;
2. Провести структурную аттестацию данных оксидных соединений. Получить концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от состава твердого раствора;
3. Получить зависимости кислородной нестехиометрии оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от температуры.
4. Создать теоретические модели взаимосвязывающие состав-структуру-свойства сложнооксидных материалов семейства перовскита.
5. Сопоставить и обобщить экспериментальные результаты.
6. Разработать рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

На первом этапа НИР были: (1) систематизированы сведения о методах получения, физико-химических свойства и кристаллической структуре сложнооксидных материалов семейств перовскита и BIMEVOX; (2) разработан дальнейший план проведения теоретических и экспериментальных исследований; (3) оптимизированы и опробованы методы синтеза оксидных материалов семейств перовскита и BIMEVOX; (4) изучена кристаллическая структура и физико-химические (электрических, термических) свойства сложных оксидов состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$).

На втором этапе НИР проведена: (1) фазовая и структурная аттестация сложнооксидных материалов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Cr}$); (2) комплексная аттестация физико-химических свойств оксидных материалов семейств перовскита и BIMEVOX (гранулометрический анализ; кислородная нестехиометрия; термические и электрические свойства); (3) систематизация полученных результатов; (4) публикация результатов исследований в зарубежных журналах или в журналах рекомендованных ВАК.

Основные результаты НИР.

По стандартной керамической, глицерин-нитратной и цитратно-нитратной технологиям получены однофазные замещенные манганиты лантана-стронция состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$).

Размер частиц порошков $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученных по реакции твердофазного синтеза, составил 0.1 – 5 мкм в зависимости от природы допанта. Использование же растворных методов синтеза позволило не только существенно сократить время синтеза при сохранении фазового состава продукта реакции, но и получить порошки с меньшим размером частиц.

По данным высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракции установлено, что во всем интервале температур $298 \leq T, K \leq 1023$ на воздухе сложные оксиды $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ имеют ромбоэдрически искаженную перовскитоподобную структуру и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$.

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда были рассчитаны параметры решеток исследованных образцов. Установлено, что с ростом температуры происходит монотонное увеличение параметров a , c и объема элементарных ячеек сложных оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Методом высокотемпературной дилатометрии проведено измерение относительного увеличения размера образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ti, Cr, Fe, Cu}$) с ростом температуры на воздухе в температурном интервале 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 2°К/мин. Из полученных данных были рассчитаны значения средних коэффициентов термического расширения (КТР) для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$. Показано, что за исключением манганита лантана-стронция замещенного медью, все исследованные оксиды (по термическим свойствам) могут использоваться в качестве катодных материалов ТОТЭ с любым из электролитов: $(\text{ZrO}_2 + 0.08 \text{ Y}_2\text{O}_3)$, $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$.

Электрическая проводимость керамических образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ti, Cr, Fe, Cu}$) изучена с использованием 4-х контактного метода на воздухе ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) как функция температуры в интервале 500 – 1200 К. Для всех исследованных образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ti, Cr, Fe, Cu}$) наблюдалось увеличение электропроводности с ростом температуры, что свидетельствовало о полупроводниковом характере проводимости допированных манганитов лантана-стронция. Обнаружено, что замещение марганца на другой 3d-металл приводит к существенному понижению электрической проводимости базового $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Меньше всего величина электропроводности, в сравнении с манганитом $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, уменьшается при замещении ионов марганца на ионы хрома или железа. Из полученных данных были вычислены значения энергии активации. Значения энергии активации лежат в пределе, характерном для переноса по механизму поляронов малого радиуса ($0.05 \leq E, \text{эВ} \leq 0.5$).

Синтез образцов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) был проведен по стандартной керамической, цитратно-нитратной и глицерин-нитратной технологиям. По результатам РФА установлено, что независимо от метода синтеза слоистые перовскиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) были получены однофазными. Согласно результатам гранулометрического анализа, размер частиц порошков $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, полученных по реакции твердофазного синтеза, составляет 3 – 7 мкм в зависимости от природы допанта. Для установления областей гомогенности и структуры сложных оксидов на основе слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, по реакции твердофазного синтеза были получены железо-замещенные кобальтиты общей формулой $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$) в интервале составов $0.0 \leq x \leq 2.0$.

По результатам РФА установлено, что область гомогенности твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ лежит в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.4$. На дифрактограммах образцов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $x=1.6; 1.8; 2.0$ помимо основной фазы кубического перовскита

$\text{Ba}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к ферриту неодима $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ и кобальтиту бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$.

Кристаллическая структура $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.4$) была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$). Для всех однофазных оксидов из рентгенографических данных вычислены параметры кристаллической решетки. При введении железа в подрешетку кобальта в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$, что связано с размерным эффектом: замещение ионов кобальта большими по размеру ионами железа.

Для определения областей существования твердых растворов на основе ванадата висмута, допированного ниобием и хромом, были синтезированы сложные оксиды общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ в интервале концентраций $x=0.05-0.9$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11}$ с $x=0.1-0.7$.

По данным РФА установлено, что твердые растворы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ с $x=0.05-0.15$, полученные через жидкие прекурсоры, обладают структурой, подобной орторомбической α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, а составы с $x=0.3-0.9$ – структурой, подобной γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. На рентгенограмме $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11}$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбической и тетрагональной модификациям $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Оксиды $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ с $x \leq 0.1$, полученные по стандартной керамической технологии, обладали структурой, подобной моноклинной α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, а с $x=0.2-0.9$ – структурой, подобной γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. На примере оксидов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ ($x=0.6$ и 0.9) методом высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракции исследована зависимость параметров элементарных ячеек от температуры в интервале 300–1100 К при различных значениях парциального давления кислорода. Установлено, что параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ увеличиваются с ростом температуры и уменьшением парциального давления кислорода.

Для хром-замещенных твердых растворов независимо от способа синтеза граница области существования орторомбических оксидов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11}$ лежит в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.3$, тогда как при содержании хрома $x \geq 0.4$ образуются твердые растворы, кристаллизующиеся в тетрагональной симметрии.

Методом дифракции лазерного луча получены кривые распределения частиц по размерам для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 1.0$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Cr}$). Установлено, что при увеличении содержания железа в $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ максимум на кривой распределения смещается от 8 до 2 мкм. Для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ максимум распределения приходится на 2–3 мкм для образца, полученного по реакции твердофазного синтеза, и на 10 мкм для образца, полученного методом соосаждения. Вероятно, такое распределение частиц

по размерам связано с тем, что частицы порошка, полученного через жидкие прекурсоры, быстро слипаются, образуя агломераты. Использование ультразвука при измерениях не способствует их измельчению. Для образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11}$, полученных методом соосаждения, максимум распределения сдвигается в область меньших размеров зерен ~ 4 мкм, тогда как для образцов, полученных по керамической технологии, максимум лежит в области 30 мкм. Можно заключить, что использование растворных методов синтеза сложнооксидных материалов позволяет не только существенно сократить время синтеза при сохранении фазового состава продукта реакции, но и получить порошки с меньшим размером частиц.

Методом термогравиметрического анализа получены зависимости изменения содержания кислорода для сложных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 0.2; 0.4; 0.6$) от температуры на воздухе. Показано, что замещение кобальта на железо приводит к увеличению содержания кислорода в образцах. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($\text{ЭО}_{\text{Fe}}=1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}}=1.7$) является полностью или частично донором электронов и, следовательно, удерживает кислород в структуре оксида, препятствуя образованию дополнительного количества вакансий кислорода.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) для сложных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-0.8$) и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ ($x=0-0.5$) в широком температурном интервале на воздухе. Определены типы и температуры фазовых переходов для ниобий-замещенных оксидов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$. Установлено, что увеличение содержания ниобия, замещающего ванадий в $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ приводит к расширению температурной области существования тетрагональной γ -модификации. Для твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ оценены коэффициенты химического расширения.

Исследована химическая совместимость оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 1.0$) с материалом электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) при $1173 \leq T, \text{ K} \leq 1373$ и $P_{\text{O}_2}=0.21 \text{ атм.}$ Показано, что кобальтиты $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 1$) в указанных условиях не взаимодействуют с оксидом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, тогда как при контакте с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ при 1173 К на воздухе происходит образование цирконата бария BaZrO_3 .

Изучены транспортные свойства сложнооксидных материалов семейств перовскита и BIMEVOX. Кобальтит неодима-бария $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ обладает относительно высокой удельной электропроводностью $150 \leq \sigma \leq 400 \text{ См/см.}$ При уменьшении парциального давления кислорода происходит монотонное уменьшение величины проводимости, в то время как коэффициент Зеебека увеличивается во всем исследованном интервале давлений.

Положительные значения коэффициента Зеебека $36 \leq Q, \mu V/K \leq 56$ свидетельствуют о преимущественно дырочном характере проводимости.

Общая электропроводность твердых растворов на основе ванадата висмута состава $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11}$ исследована методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Установлено, что наибольшей проводимостью среди ниобий-замещенных оксидов $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11}$ обладает состав с $x=0.4$. Дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к уменьшению проводимости.

2.2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

2.2.1. Фазовая и структурная аттестация оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

На основе кобальтита неодима-бария $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ по глицерин-нитратной технологии были получены медь-замещенные твердые растворы $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 2.0$.

В качестве исходных реактивов для синтеза использовали оксиды Nd_2O_3 , CuO и карбонат BaCO_3 , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов (табл. 2.1). Металлический кобальт получали из оксида кобальта Co_3O_4 восстановлением в токе водорода в температурном интервале 773-873 К.

Таблица 2.1

Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

Реактив	Квалификация	Температура прокаливания, К	Время прокаливания, ч
Nd_2O_3	НО-Л	1373	12
CuO	ч.д.а.	673	3
BaCO_3	ос.ч.	873	3

Для получения твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ навески исходных компонентов Nd_2O_3 , CuO , BaCO_3 и металлического кобальта взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Далее добавляли эквимольное количество глицерина, необходимое для полного восстановления нитрат – ионов, и выпаривали раствор в фарфоровой чашке. Сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 773 – 1173 К. Дальнейший обжиг для получения оксидных фаз со структурой двойного перовскита проводили при температуре 1273 К в течение 100 – 120 часов, с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ со скоростью от 1.0 до 0.02 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 секунд. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”.

Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгенографических исследований проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008”.

Отжиг образцов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$), полученных по глицерин-нитратной технологии, показал, что при постепенном замещении кобальта на медь образуются две

области ограниченной растворимости. Твердые растворы $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.1$ были однофазны и изоструктурны кобальтиту неодима-бария $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, а образцы с $1.9 \leq x \leq 2.0$ были подобны незамещенному куприту неодима-бария состава $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$. Оксиды с $1.2 \leq x \leq 1.8$ содержали в равновесии два твердых раствора фиксированного состава: $\text{NdBaCo}_{0.9}\text{Cu}_{1.1}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_{5.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{14-\delta}$. На рисунке рис. 2.1 представлены рентгенографические данные однофазных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$.

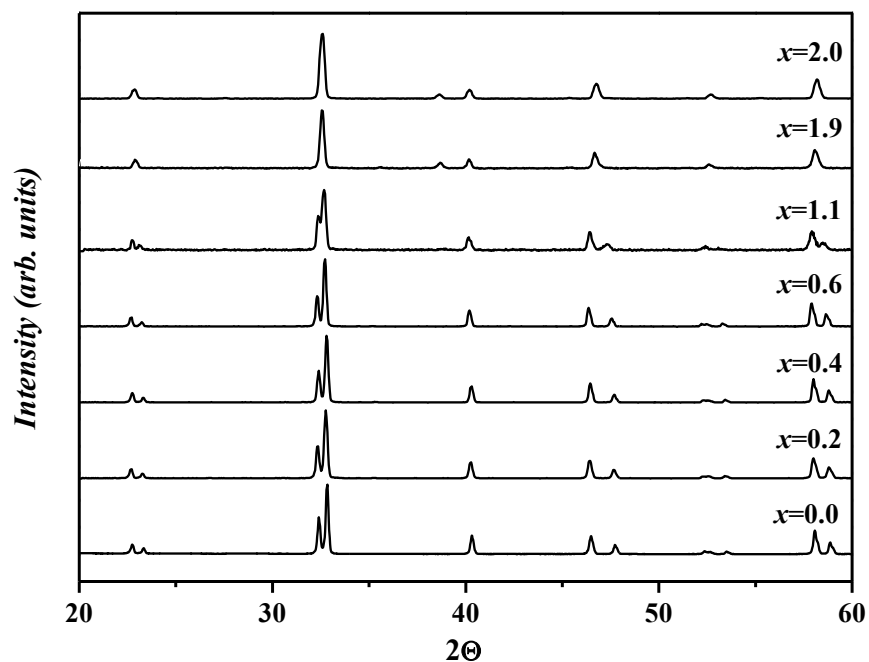


Рис. 2.1. Рентгенографические данные оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)

Величина кислородной нестехиометрии, определенная методом высокотемпературной термогравиметрии для $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при комнатной температуре на воздухе составила $\delta \approx 0.73$. Рентгенограмма слоистого кобальтита неодима-бария состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.73}$ была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки с удвоенным параметром c пространственной группы $P4/mmm$, что согласуется с данными, приведенными в [1-7]. Удвоение параметра c элементарной ячейки связано с упорядоченным чередованием слоев, содержащих неодим и барий, вследствие существенного различия их радиусов (рис. 2.2).

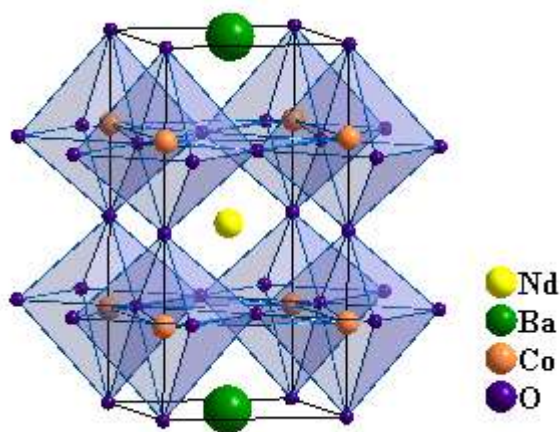


Рис. 2.2. Кристаллическая структура слоистого кобальтита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta=1$)

Подобно незамещенному $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, кристаллическая структура твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.1$) была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$). В качестве примера, на рисунке 2.3 представлена рентгенограмма оксида $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $x=0.4$, обработанная по методу Ритвелда.

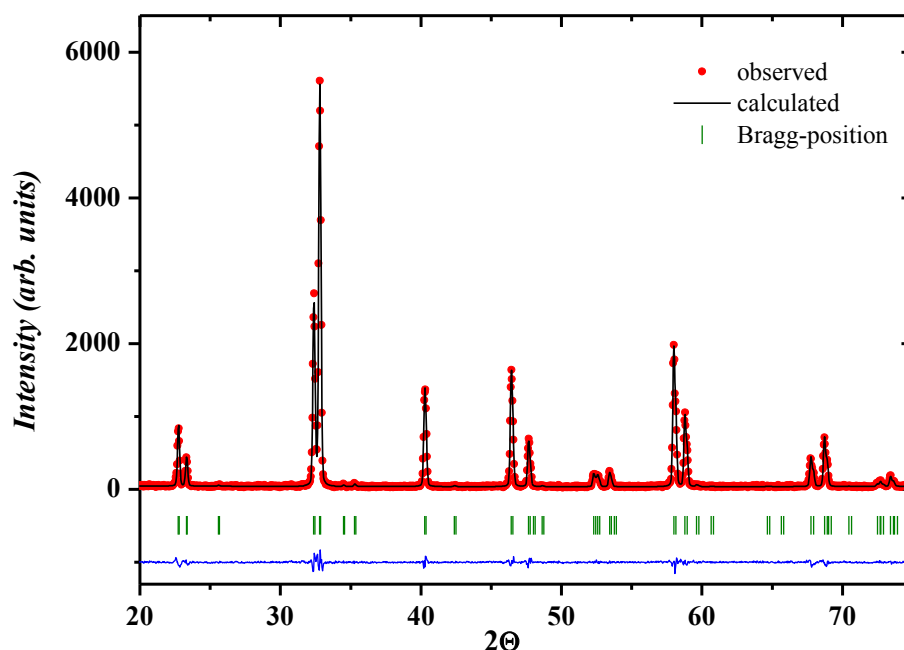


Рис. 2.3. Рентгенографические данные для $\text{NdBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: красные точки — экспериментальные данные; сплошная черная линия — теоретический спектр; сплошная синяя линия — разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

В таблице 2.2 приведены параметры кристаллической решетки однофазных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.1$), вычисленные из рентгенографических данных.

Таблица 2.2

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

x	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	R_{Br}	R_f	R_p
0.0	3.903(1)	7.614(1)	116.02(2)	5.89%	6.18%	8.54%
0.2	3.904(1)	7.616(1)	116.11(1)	0.934%	1.21%	6.77%
0.4	3.909(1)	7.628(1)	116.58(1)	1.05%	1.73%	7.24%
0.6	3.910(1)	7.639(1)	116.84(1)	0.897%	1.30%	7.30%
0.8	3.911(1)	7.649(1)	116.97(1)	1.58%	1.92%	7.89%
1.0	3.909(1)	7.668(1)	117.15(1)	1.36%	1.69%	7.58%
1.1	3.907(1)	7.679(1)	117.21(2)	0.938%	1.11%	8.90%

На рисунке 2.4 представлены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от содержания меди (x) для ряда твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.1$). При введении меди в подрешетку кобальта в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75 / 0.67 \text{\AA}$, к.ч. = 6) большими по размеру ионами меди ($r_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}} = 0.87 / 0.68 \text{\AA}$, к.ч. = 6), приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, – к увеличению размеров элементарной ячейки [8].

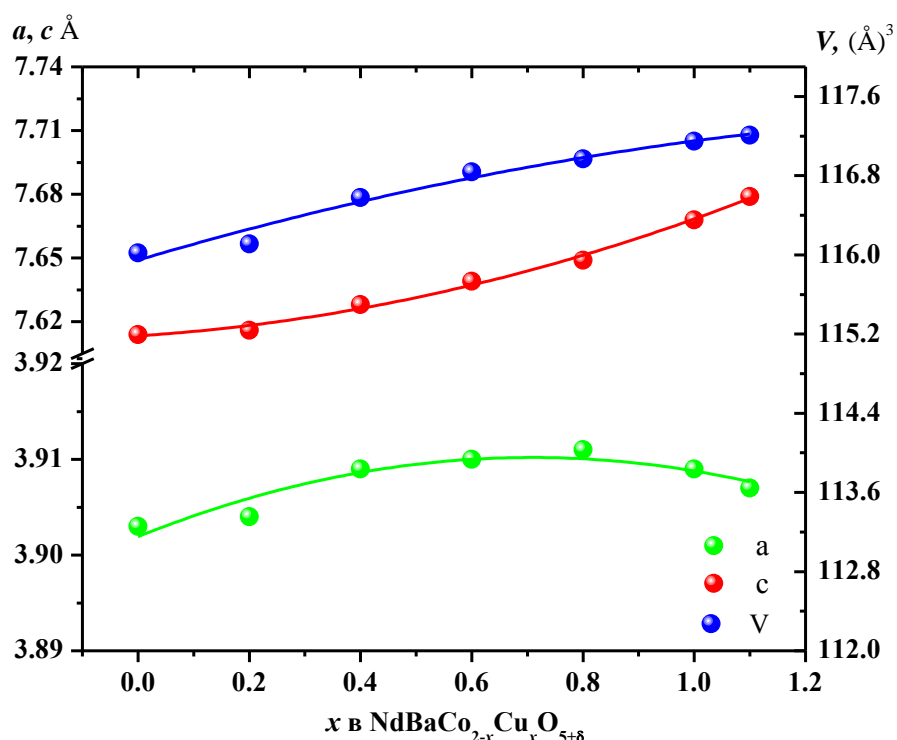


Рис. 2.4. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.1$)

Согласно данным [9-10], незамещенный куприт неодима-бария $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной симметрии с утроенным параметром c (рис. 2.5).

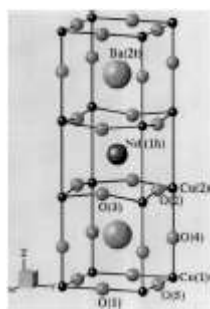


Рис. 2.5. Кристаллическая структура сложного оксида $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$.

Кристаллическая структура оксидов $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$ и $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_{5.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{14-\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 3a_p$ пространственной группы $P4/mmm$. Параметры элементарных ячеек представлены в таблице 2.3. На рисунке 2.6 демонстрируется рентгенограмма оксида $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.

Таблица 2.3

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_{6-y}\text{Co}_y\text{O}_{14-\delta}$

y	a , Å	c , Å	V , (Å) ³	R_{Br}	R_f	R_p
0.0	3.882(1)	11.629(1)	175.23(2)	0.723%	1.08%	4.97%
0.3	3.895(1)	11.640(2)	176.60(3)	0.962%	1.06%	8.24%

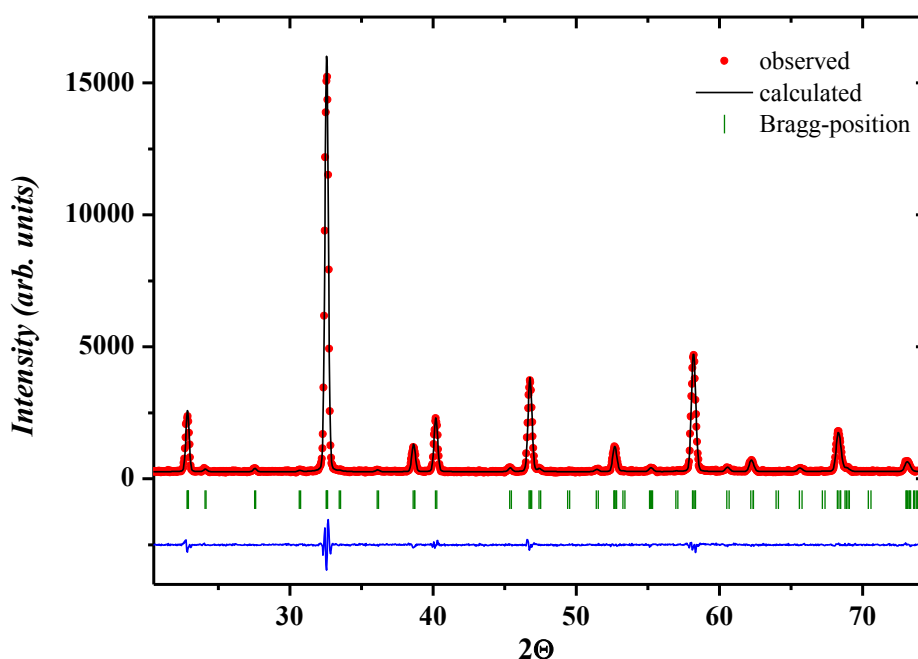


Рис. 2.6. Рентгенографические данные для $\text{Nd}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: красные точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр; сплошная синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

2.2.2. Аттестация физико-химических свойств оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

Гранулометрический анализ

Определение размеров частиц поликристаллических образцов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD – 7101 фирмы Shimadzu.

Исследуемые образцы тщательно перетирали в яшмовой ступке в среде этилового спирта. Затем порошки оксидов помещали в отсек пробоподготовки, где они диспергировались при помощи перемешивающего устройства и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в измерительную кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости проводился расчет распределения частиц по радиусам.

На рисунке 2.7 представлены кривые распределения частиц по размерам для твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), полученные методом дифракции лазерного луча.

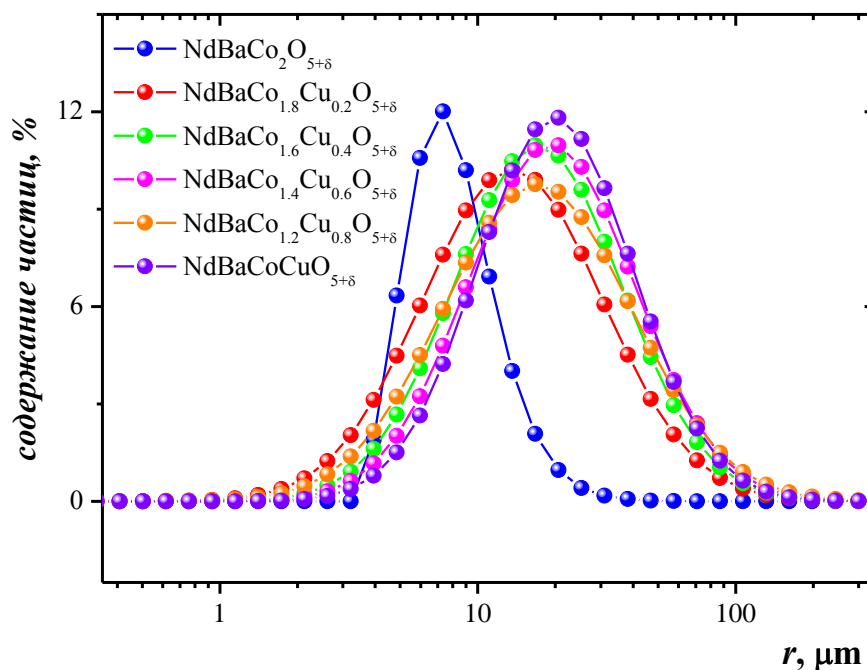


Рис. 2.7. Кривые распределения частиц по размерам для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)

Установлено, что при увеличении содержания меди в $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ максимум на кривой распределения смещается от 7 до 20 мкм. Вероятно, такое распределение частиц по размерам связано с тем, что частицы порошка, полученного через жидкие прекурсоры, быстро слипаются, образуя агломераты. Использование ультразвука при измерениях не способствует их измельчению.

Кислородная нестехиометрия

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.4, 0.6$ и 0.8) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе.

Термогравиметрические исследования проводили на установке STA 409 PC, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (рис. 2.8).

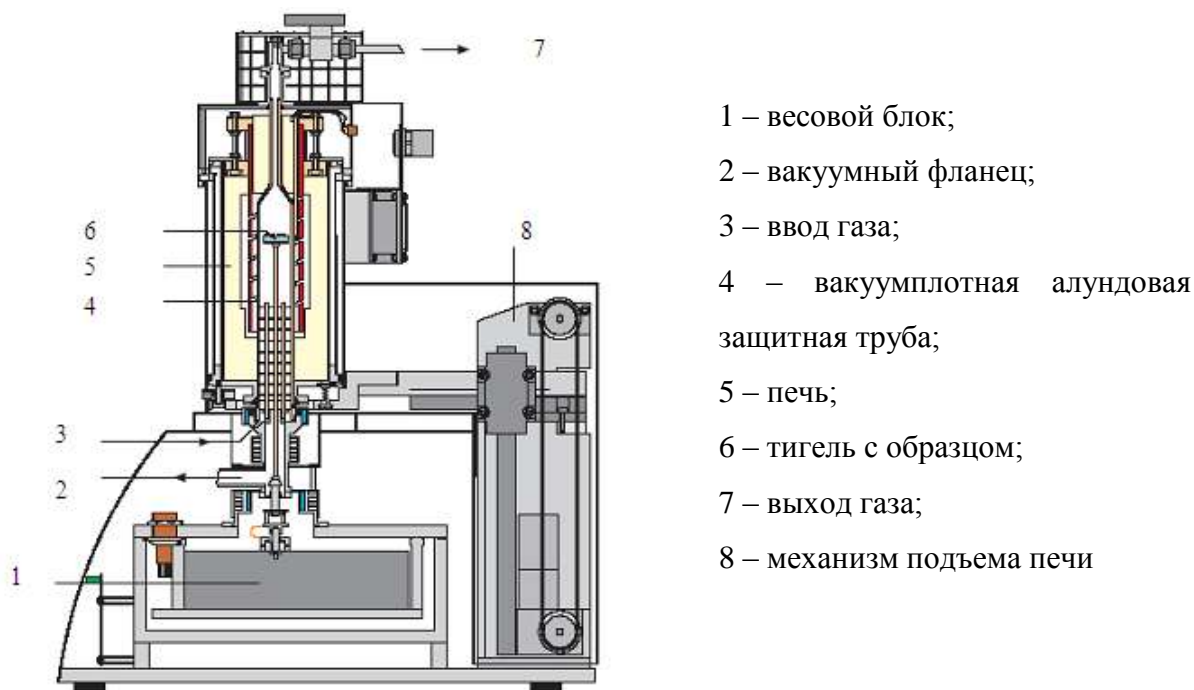
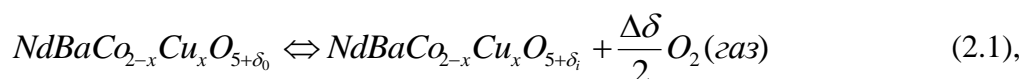


Рис. 2.8. Схема термовесов Netzsch STA 409 PC

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах.

В статическом режиме образец (навеска 1–2 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали на воздухе до температуры начала измерений и выдерживали в течение 8 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 573 – 1273 К на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100°. В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 2 К/мин от комнатной температуры до 1273 К на воздухе.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду по реакции:



где $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, δ_0 – величина отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T° , $P_{O_2}^\circ$; $\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия; δ_i – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих T_i , $P_{O_{2i}}$.

Величина $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot \frac{M}{M_O} \quad (2.2),$$

где Δm – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим; m_0 – масса образца при фиксированных параметрах T° , $P_{O_2}^\circ$, принятых за начало отсчета; M – молекулярная масса оксида $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$; M_O – атомная масса кислорода.

Образцы для исследований $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($x=0.4$; 0.6 и 0.8) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Однофазность полученных оксидов подтверждена методом рентгеновской порошковой дифракции.

По методике, описанной выше, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($x=0.4$; 0.6 и 0.8) от температуры на воздухе (рис. 2.9).

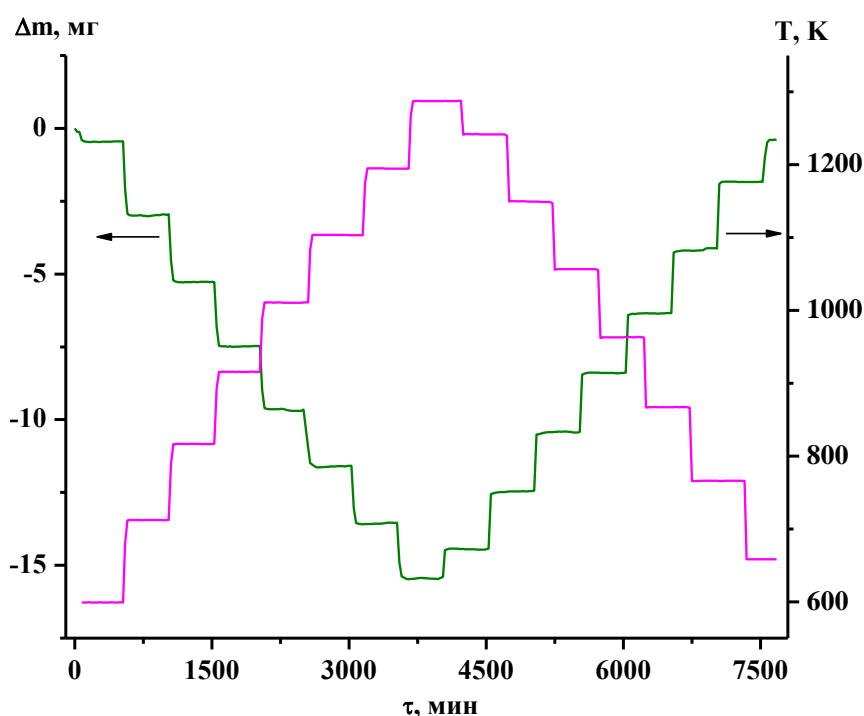


Рис. 2.9. Зависимость изменения массы образца $NdBaCo_{1.6}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$ от температуры на воздухе

По формуле (2.2) были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии во всем исследованном интервале температур на воздухе. В качестве

начальных условий были выбраны $T = 298$ К и $P_{O_2} = 0.21$ атм, т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу. На рисунке 2.10, в качестве примера, представлены зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для сложных оксидов $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($x=0.4$ и 0.8). Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения 2 К/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 8 часов).

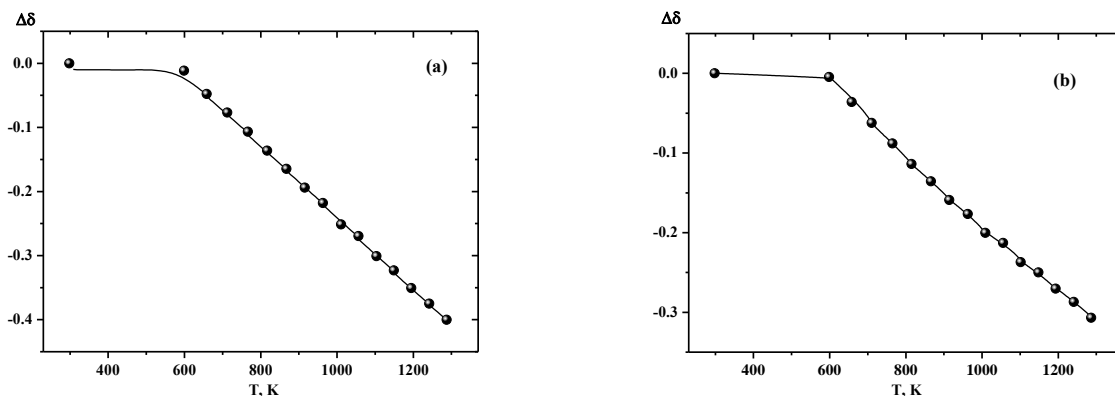


Рис. 2.10. Зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$: (a) $x=0.4$ и (b) $x=0.8$

Обмен кислородом между газовой фазой и исследованными образцами начинается на воздухе при температуре выше 573 К. Хорошее совпадение данных, полученных в динамическом и статическом режимах, свидетельствует о достаточно высокой скорости обмена кислорода между твердой и газовой фазами.

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение δ при любой T и $P_{O_2} = 0.21$ атм.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для кобальтита $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ определяли методом прямого восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ-установке, а для медь-замещенных оксидов $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ – методом йодометрического титрования.

Восстановление оксида $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ проводили в трех параллелях до исходных оксидов Nd_2O_3 , BaO и металлического кобальта Co . Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода САМ-1. Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе, последний предварительно заполняли аргоном. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение 10 – 12 часов, реакцию считали законченной.

Значение абсолютной нестехиометрии δ было рассчитано по формуле:

$$\delta = -\frac{M}{15.9994} + \frac{m_0 \cdot M_{\text{Red}}}{15.9994 \cdot m_{\text{Red}}} \quad (2.3),$$

где M – молекулярная масса стехиометричного $\text{NdBaCo}_2\text{O}_5$; M_{Red} – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов; m_0 – навеска $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при T на воздухе; m_{Red} – масса образца после восстановления при T в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

Для определения кислородной нестехиометрии методом окислительно-восстановительного титрования, образцы $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$, медленно охлажденные с 1273 К на воздухе, массой ≈ 30 мг растворяли в 1М соляной кислоте, содержащей избыток KI. Поскольку стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (1.95 В) и $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ (>2 В) больше, чем I_2/I^- (0.536 В), то при растворении происходило восстановление Co^{3+} и Co^{4+} до Co^{2+} , сопровождавшееся окислением эквивалентного количества йодид-ионов до I_2 .



Выделившийся йод оттитровывали 0.01М раствором тиосульфата натрия, предварительно стандартизованным по меди. При этом протекали следующие реакции:



и



Исходя из обобщённой реакции восстановления катиона В-подрешётки:



и зная объём тиосульфата, потраченный на титрование йода, среднюю степень окисления $z+$ В-катиона в оксиде $\text{NdBaB}_2\text{O}_{6-\delta}$ можно рассчитать следующим образом:

$$z = \frac{n}{V} + 2 = \frac{(NV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V} + 2, \quad (2.10)$$

где z , n , v , $N_{S_2O_3^{2-}}$, $V_{S_2O_3^{2-}}$ – средняя степень окисления, количество грамм-эквивалентов ($г\text{-экв}$) и количество вещества ($моль$) В-катионов, нормальность ($г\text{-экв/л}$) и объём ($л$) раствора тиосульфата натрия соответственно. Тогда, кислородную нестехиометрию можно рассчитать по условию электронейтральности кристалла как

$$\delta = \frac{7-2z}{2}. \quad (2.11)$$

Таким образом, эксперимент сводится к определению двух величин: 1) объема раствора $Na_2S_2O_3$, потраченного на титрование йода, образовавшегося при растворении определённой навески двойного перовскита, и 2) общего количества вещества В-катиона в растворе.

Йодометрическое титрование проводили при помощи автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПФ «Аквион») с хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электродом. При этом титратор автоматически добавлял раствор титранта ($S_2O_3^{2-}$), измерял потенциал (φ) платинового окислительно-восстановительного электрода относительно хлорид-серебряного и строил кривую титрования $\varphi=f(V_{S_2O_3})$. До точки эквивалентности потенциал платинового электрода определяется потенциалом пары I_2/I^- , после – $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. Индикатором окончания титрования, таким образом, служило резкое и значительное изменение потенциала платинового электрода.

Объём титранта измерялся титратором с точностью ± 0.001 мл, потенциал индикаторного платинового электрода – ± 0.1 В. Общее количество вещества В-катиона в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Solaar M6 Thermo Scientific, среднеквадратическая погрешность измерения составляла 1%.

Результаты определения абсолютной нестехиометрии, проведенные в трех параллелях при восстановлении оксида $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ и в шести параллелях при йодометрическом титровании твердых растворов $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, оказались воспроизводимыми.

Средние значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $NdBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($x=0$; 0.4; 0.6 и 0.8) при комнатной температуре на воздухе представлены в таблице 2.4. Значения δ для $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, определенные различными методиками хорошо согласуются между собой. Введение меди в позицию кобальта в $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ приводит к существенному уменьшению содержания кислорода в образцах. Этот факт свидетельствует о том, что внедряемая в В-подрешетку медь облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов (Cu_{Co}') ($\Delta O_{Co}=1.7$ и $\Delta O_{Cu}=1.75$)

[11]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Таблица 2.4

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ на воздухе при 298 К

x	$5+\delta$	метод
0.0	5.73 ± 0.01	термогравиметрия
	5.74 ± 0.08	
0.4	5.57 ± 0.01	йодометрическое титрование
0.6	5.44 ± 0.08	
0.8	5.36 ± 0.08	

Основываясь на результатах по восстановлению в атмосфере водорода и йодометрическому титрованию, были рассчитаны абсолютные значения δ для сложных оксидов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 0.4; 0.6$ и 0.8) во всем исследованном интервале температур. Зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе представлены на рисунке 2.11.

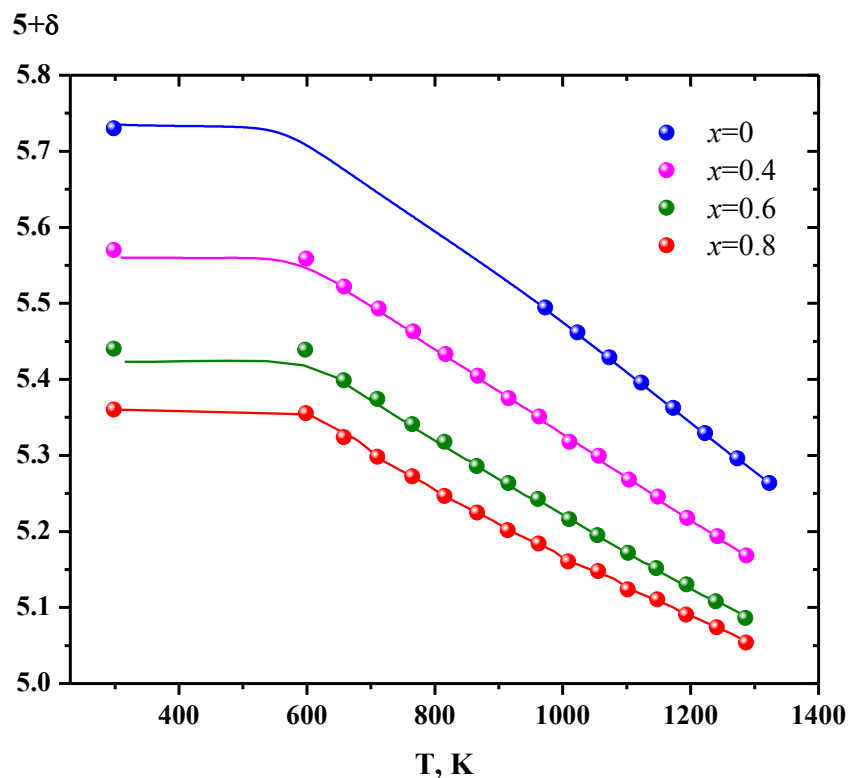


Рис. 2.11. Зависимости изменения содержания кислорода в $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от температуры на воздухе

2.2.3. Создание теоретических моделей взаимосвязывающих состав-структуру-свойства сложнооксидных материалов семейства перовскита

Сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Образцы для исследования состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) были получены по стандартной керамической технологии. Фазовый состав контролировали рентгенографически. Уточнение структурных параметров проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Рентгенограммы образцов были проиндексированы в гексагональной установке ромбоэдрической ячейки (пр. гр. $R\bar{3}c$) (рис. 2.12). Параметры элементарных ячеек $a=5.444 \text{ \AA}$, $c=13.142 \text{ \AA}$, $V=337.42 \text{ \AA}^3$ для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; $a=5.442 \text{ \AA}$, $c=13.197 \text{ \AA}$, $V=338.53 \text{ \AA}^3$ для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

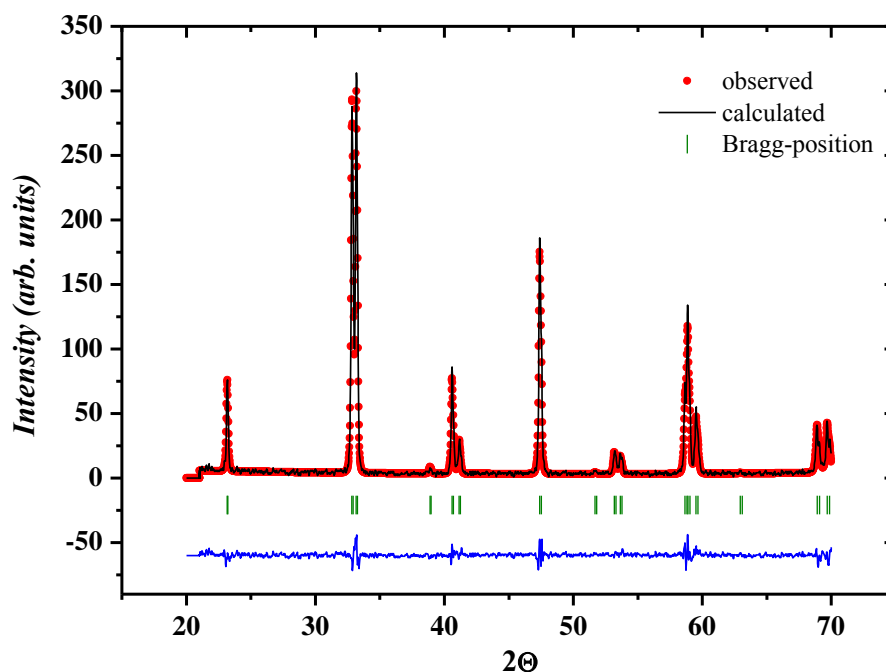


Рис. 2.12. Рентгенографические данные для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: красные точки — экспериментальные данные; сплошная черная линия — теоретический спектр; сплошная синяя линия — разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

Кислородную нестехиометрию (δ) оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) исследовали методом термогравиметрического анализа в интервале температур 923–1373 К и давлений кислорода 10^{-3} –1 атм. Из термогравиметрического эксперимента были получены зависимости изменения массы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) от парциального давления кислорода при фиксированных температурах (рис. 2.13).

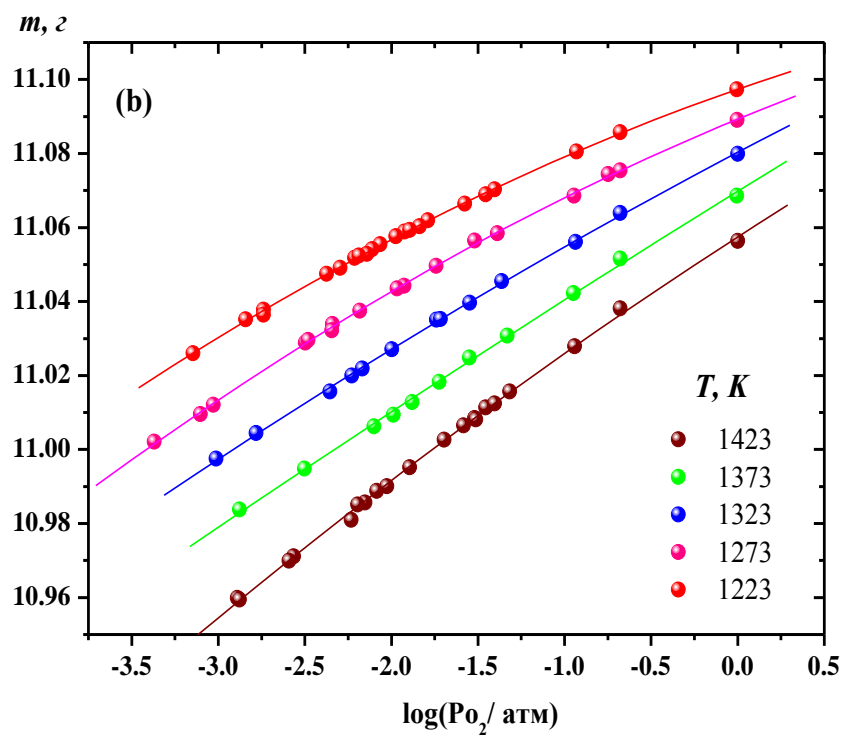
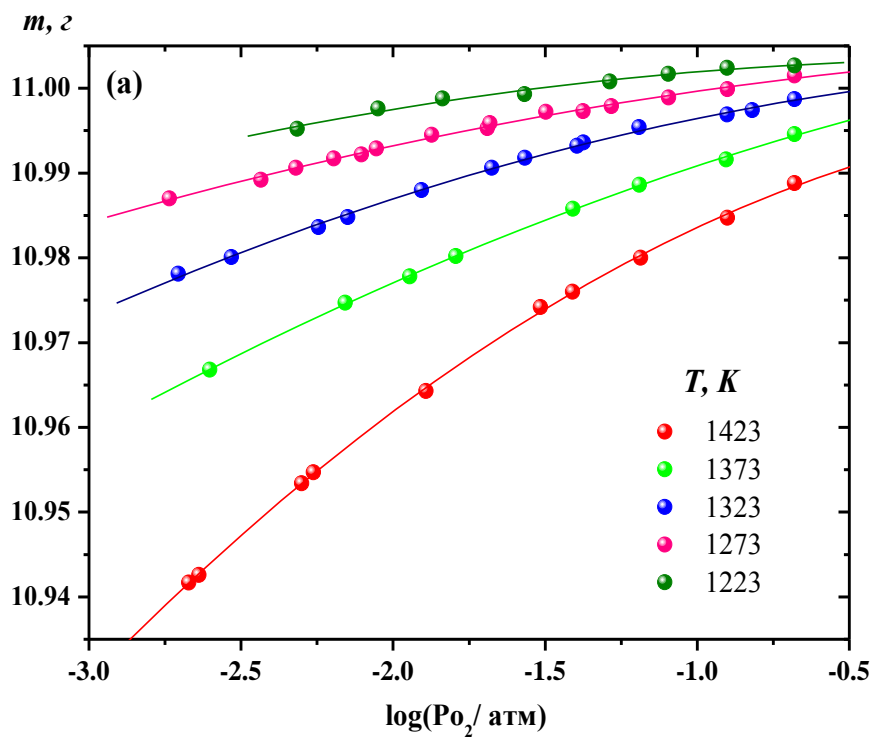


Рис. 2.13. Зависимости массы образцов от парциального давления кислорода при различных температурах для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (б)

Значение абсолютной нестехиометрии определяли путем прямого восстановления образцов в токе водорода в трех параллелях. Средние значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, приведенные к температуре 1373 К представлены в таблице 2.5. Для сравнения в этой же таблице представлены абсолютные значения δ для кобальтитов лантана с замещением в А-подрешетке (Sr) и В-подрешетке (Fe).

Таблица 2.5

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе

<i>Состав твердого раствора</i>	<i>Среднее значение δ</i>	<i>T, K</i>	<i>Ссылка</i>
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.037 ± 0.005	1373	настоящая работа
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.122 ± 0.005	1373	настоящая работа
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.275 ± 0.005	1273	[12]
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	0.273 ± 0.005	1273	[12]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0.035 ± 0.005	1373	[13]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	0.116 ± 0.005	1373	[13]
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$	0.320 ± 0.005	1373	[13]
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.003 ± 0.005	1373	[14]
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	0.001 ± 0.005	1373	[15]

Введение стронция в позицию лантана в $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ приводит к существенному увеличению кислородной нестехиометрии, тогда как замещение кобальта на железо в пределах ошибки не влияет на величину нестехиометрии.

Этот факт свидетельствует о том, что внедряемые в А-подрешетку стронций облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов Sr^{2+} . Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ и/или электронных дырок. Железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($\text{ЭО}_{\text{Fe}}=1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}}=1.7$) является полностью или частично донором электронов $\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода в структуре оксида.

Основываясь на результатах по восстановлению образцов в атмосфере водорода, были рассчитаны абсолютные значения δ для сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) во всем исследованном интервале температур и давлений кислорода. Зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии от температуры при фиксированных значениях P_{O_2} и от парциального давления кислорода при фиксированных значениях T представлены на рисунках 2.14 и 2.15, соответственно.

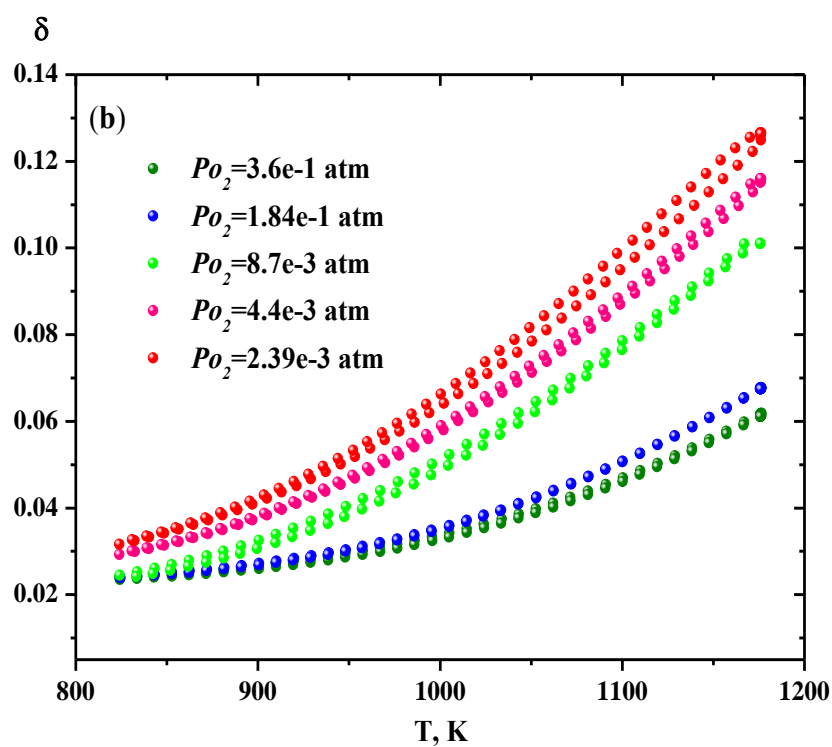
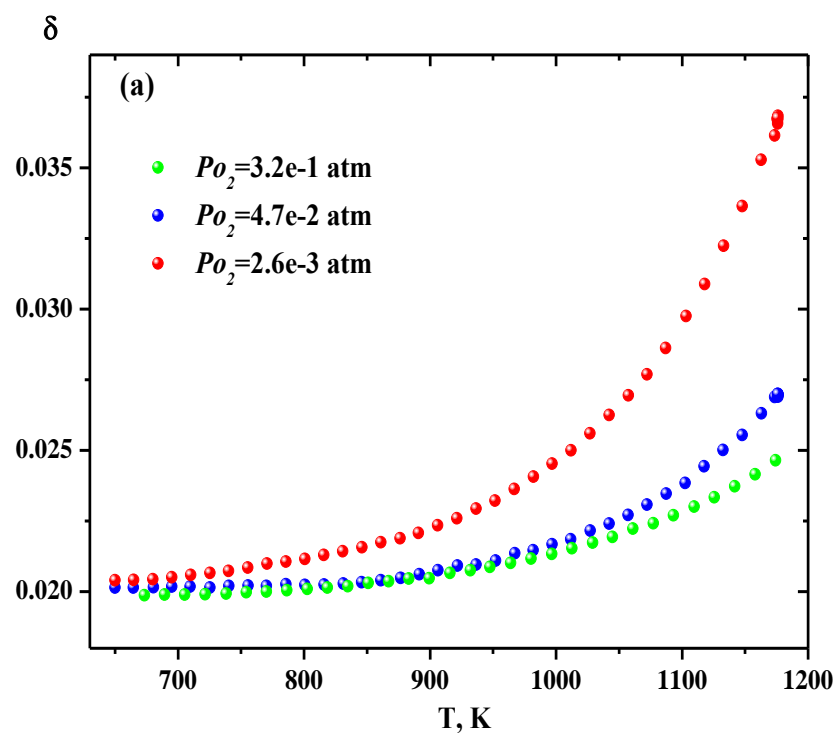


Рис. 2.14. Зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии от температуры для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b)

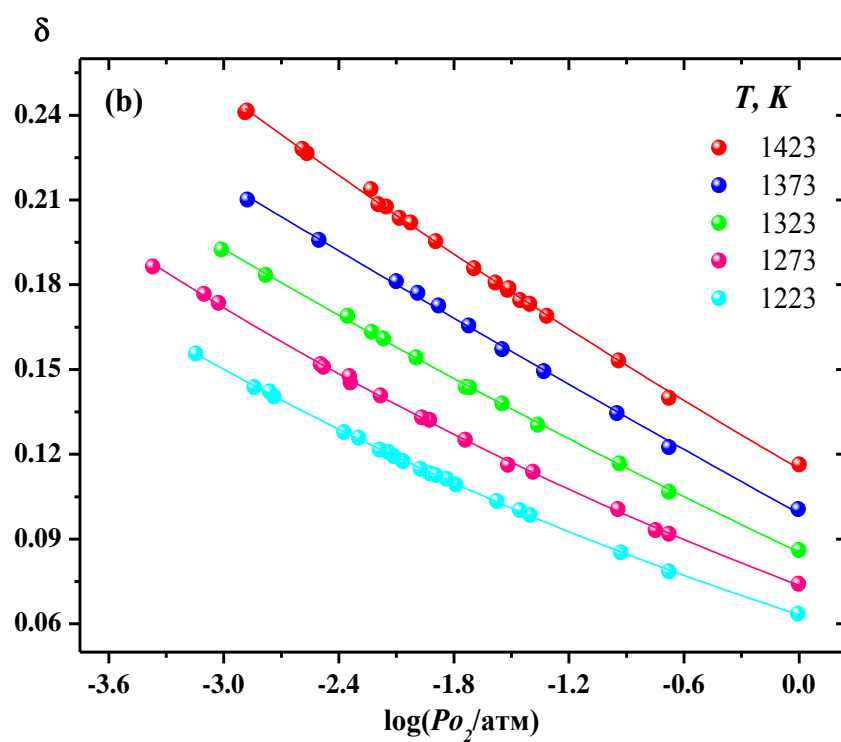
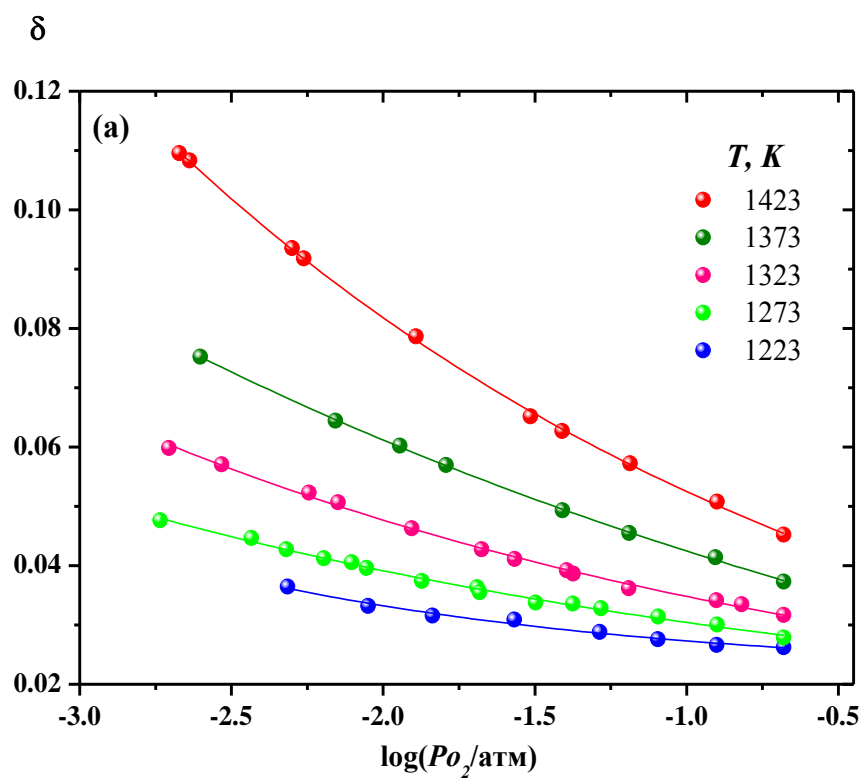


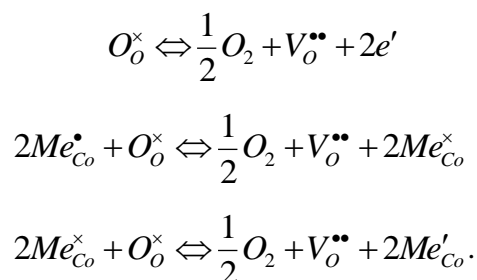
Рис. 2.15. Изотермические зависимости абсолютной нестехиометрии от парциального давления кислорода при различных температурах для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b)

Установлено, что сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1; 0.3$) являются кислородно-дефицитными при всех исследуемых температурах и парциальных давлениях кислорода. Величина кислородной нестехиометрии возрастает с уменьшением парциального давления кислорода, увеличением температуры и содержанием стронция в образцах.

Анализ термодинамики точечных дефектов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1; 0.3$) был проведен на основе экспериментальных зависимостей кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

Частичная замена лантана на стронций в $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ приводит к существенному возрастанию кислородного дефицита, и напротив, введение железа несколько уменьшает величину кислородной нестехиометрии. При этом ионы стронция с фиксированной степенью окисления Sr^{2+} однозначно являются однократно отрицательно заряженными частицами Sr'_{La} , а 3d-переходные металлы в зависимости от окружения и термодинамических параметров среды могут изменять свою степень окисления [16]. Тогда, возможными дефектами кристаллической структуры замещенных кобальтитов лантана будут: вакансии кислорода - $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, фиксированное количество внедренного стронция - Sr'_{La} , квазисвободные либо локализованные на 3d-переходных металлах электроны и дырки - e' , h^{\bullet} и Me'_{Co} , $\text{Me}^{\bullet}_{\text{Co}}$.

Изменение внешнего давления кислорода над кристаллом оксида приводит к появлению двукратно ионизированных вакансий кислорода, что, в свою очередь, вызывает возникновение дополнительного количества квазисвободных (e') или локализованных на 3d-переходных металлах (Me'_{Co}) электронов, или аннигиляцию эквивалентного количества дырок ($\text{Me}^{\bullet}_{\text{Co}}$). Используя номенклатуру Крегера-Винка, возможные процессы разупорядочения можно записать в виде уравнений:



Способность 3d-металлов легко менять степень окисления, обеспечивает перераспределение зарядов по кристаллической структуре $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ по реакции:



Исходя из этого, для анализа термодинамики образования дефектов кислородной нестехиометрии оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ были рассмотрены две альтернативные модели: модель 1 (делокализованных электронных дефектов):

Общее условие электронейтральности можно представить следующим образом:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = n + [Sr_{La}'],$$

где $[Sr_{La}']$ – содержание стронция в исследуемых образцах, p , n – концентрация квазисвободных дырок и электронов, соответственно. Реакции образования точечных дефектов, а также соответствующие выражения закона действия масс представлены в виде следующих уравнений:

$$\begin{cases} O_O^{\times} \Leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2e', & K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]n^2}{[O_O^{\times}]} P_{O_2}^{1/2} \\ \text{нуль} \Leftrightarrow h^{\bullet} + e', & K_i = p * n. \end{cases}$$

модель 2 (локализованных электронных дефектов):

$$\begin{cases} 2Me_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Me_{Co}' + Me_{Co}^{\bullet}, & K_2 = \frac{[Me_{Co}'] [Me_{Co}^{\bullet}]}{[Me_{Co}^{\times}]^2}, \\ 2Me_{Co}^{\bullet} + O_O^{\times} \Leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Me_{Co}^{\times}, & K_3 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] [Me_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}] [Me_{Co}^{\bullet}]^2} P_{O_2}^{1/2} \end{cases}$$

Для решения данной системы уравнений, необходимо использовать условие материального баланса:

$$[Me_{Co}'] + [Me_{Co}^{\times}] + [Me_{Co}^{\bullet}] = 1$$

и уравнение электронейтральности:

$$[Me_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Me_{Co}'] + [Sr_{La}'].$$

Все алгебраические преобразования были выполнены с помощью математического пакета программ “Maple 10”. Корреляционный анализ между экспериментальными результатами в форме зависимостей $\log(P_{O_2}) = f(\delta)$ и модельными представлениями осуществляли по процедуре “Nonlinear curve fitting” программы “Origin 7.5”, в которой реализован метод наименьших квадратов, широко использующийся для анализа нелинейных зависимостей. Критериями корреляции являлись параметры $\chi^2 \rightarrow 0$ (χ^2) и $r^2 \rightarrow 1$.

Проведенный корреляционный анализ модельных уравнений к массиву экспериментальных результатов показал, что дефектная структура исследованных оксидов $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ при всех использованных температурах и давлениях кислорода может

быть одинаково адекватно описана как моделью статистически распределенных вакансий кислорода с учетом собственного электронного разупорядочения (модель 1), так и моделью локализованных на неразличимых $3d$ -переходных металлах электронных дефектов (модель 2). Результаты моделирования демонстрируются на рисунках 2.16 и 2.17. Значения соответствующих констант равновесия при различных температурах, вычисленные методом нелинейной регрессии из экспериментальных изотермических зависимостей $\log(P_{O_2})=f(\delta)$, представлены в таблицах 2.6 и 2.7.

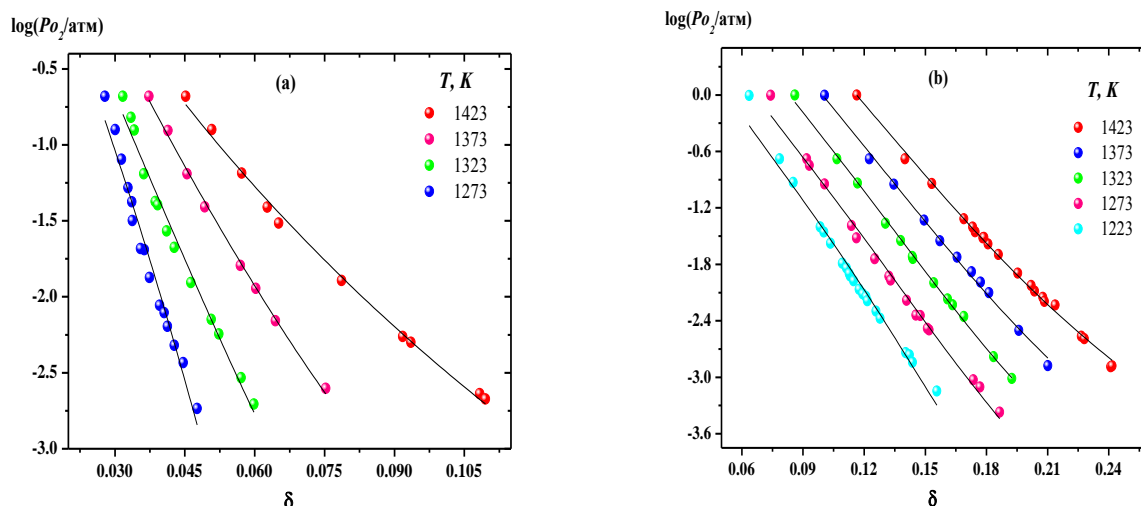


Рис. 2.16. Обработка экспериментальных данных по модельным уравнениям в форме $\log(P_{O_2})=f(\delta)$ для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b). Точки – данные эксперимента; сплошная линия – теоретическая кривая (модель 1)

Таблица 2.6

Константы равновесия процессов образования дефектов (модель 1) в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1; 0.3$) (Δ - стандартное отклонение определяемой величины, r - коэффициент корреляции)

T, K	K_I	$\pm \Delta K_I$	K_i	$\pm \Delta K_i$	r
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$					
1423	5.00e-5	2.7e-6	0.00791	0.0006	0.99662
1373	7.898e-6	4.1e-7	0.00237	0.0001	0.99823
1323	1.713e-6	2.1e-7	0.00114	0.0001	0.9866
1273	1.66e-7	4.2e-8	0.00035	0.00006	0.97504
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$					
1423	0.00017	4.2e-6	0.00852	0.0003	0.99742
1373	0.00008	3.9e-6	0.0073	0.0003	0.99716
1323	0.00004	1.4e-6	0.00612	0.0002	0.9984
1273	0.00002	1.4e-6	0.00548	0.0003	0.99324
1223	5.423e-6	8.9e-7	0.00366	0.0004	0.98286

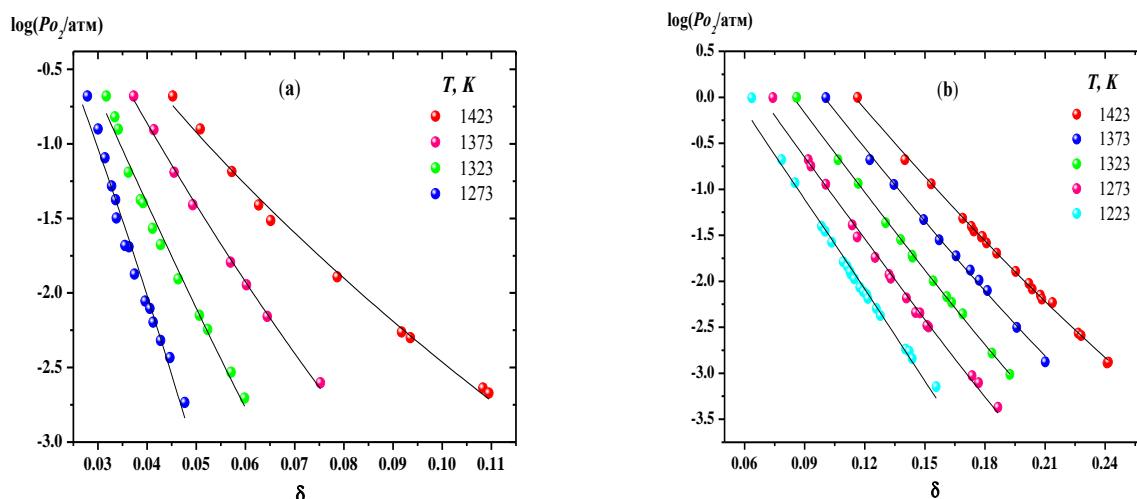


Рис. 2.17. Обработка экспериментальных данных по модельным уравнениям в форме $\log(P_{O_2})=f(\delta)$ для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b). Точки – данные эксперимента; сплошная линия – теоретическая кривая (модель 2)

Таблица 2.7

Константы равновесия процессов образования дефектов (модель 2) в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1; 0.3$) (Δ - стандартное отклонение определяемой величины, r - коэффициент корреляции)

T, K	K_2	$\pm \Delta K_2$	K_3	$\pm \Delta K_3$	r
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$					
1423	0.01276	0.001	0.45933	0.06	0.99572
1373	0.00295	0.0002	1.13044	0.08	0.99804
1323	0.00132	0.0001	1.13894	0.1	0.98708
1273	0.00039	0.00006	1.22681	0.1	0.97679
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$					
1423	0.01458	0.0005	1.33891	0.05	0.99875
1373	0.0112	0.0006	0.99781	0.06	0.998
1323	0.00909	0.0003	0.66583	0.02	0.99906
1273	0.00809	0.0005	0.40291	0.02	0.99545
1223	0.00538	0.0005	0.2804	0.02	0.98971

Таким образом, определить степень локализации электронных дефектов исходя только из термогравиметрического эксперимента, без привлечения электрофизических методов не представляется возможным.

Значения соответствующих констант равновесия для моделей 1 и 2, полученные в результате корреляционного анализа, позволяют вычислить изотермические зависимости концентраций доминирующих точечных дефектов от величины кислородной нестехиометрии твердой оксидной фазы или от парциального давления кислорода в газовой атмосфере (рис. 2.18-2.19).

Видно, что при уменьшении парциального давления кислорода концентрация электронов (e' или Me'_{Co}) монотонно увеличивается, тогда как концентрация дырок (h^\bullet или Me^\bullet_{Co}) – падает.

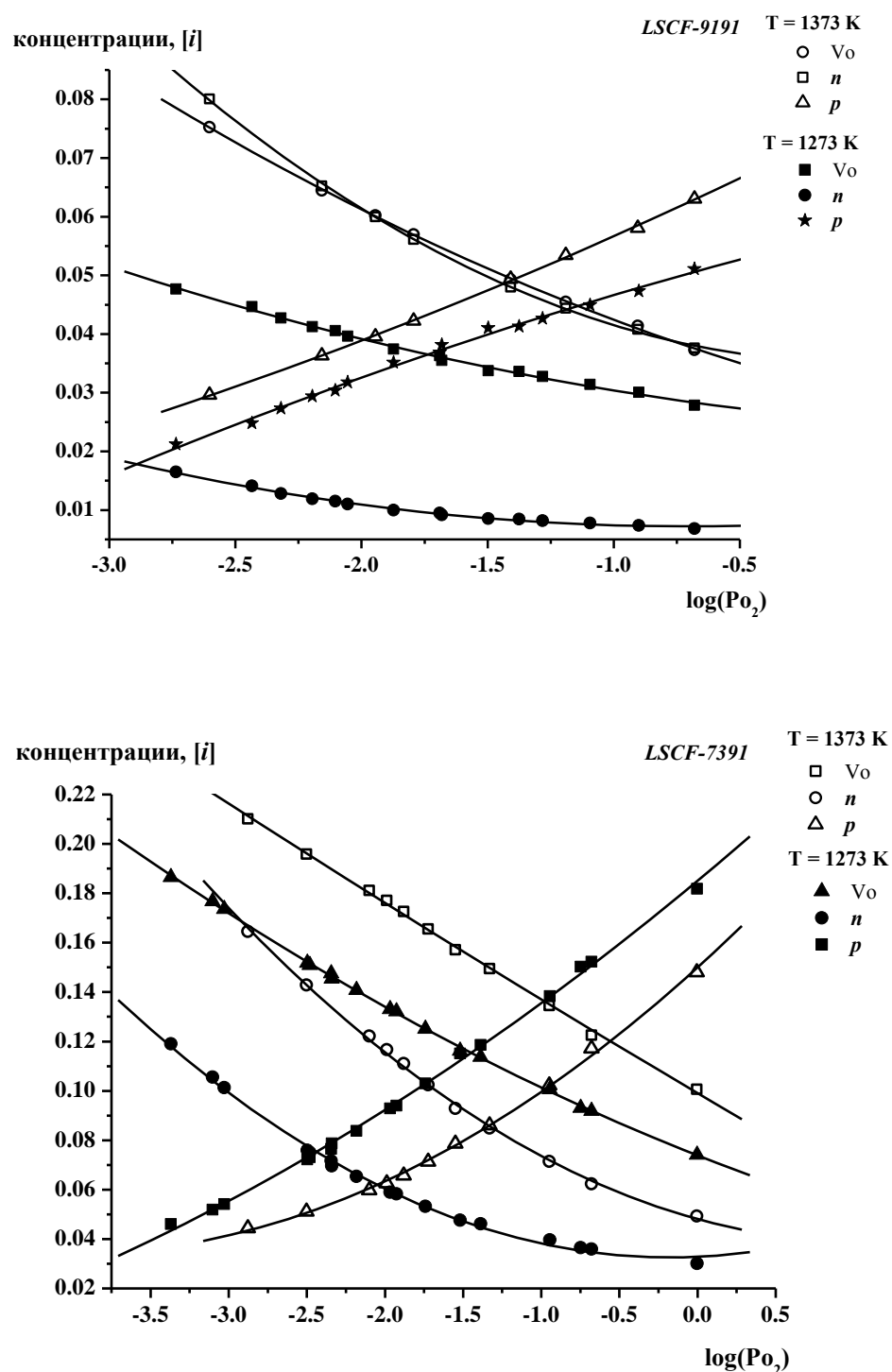


Рис. 2.18. Изотермические зависимости концентраций точечных дефектов для $La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (а) и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (б) от давления кислорода (модель 1)

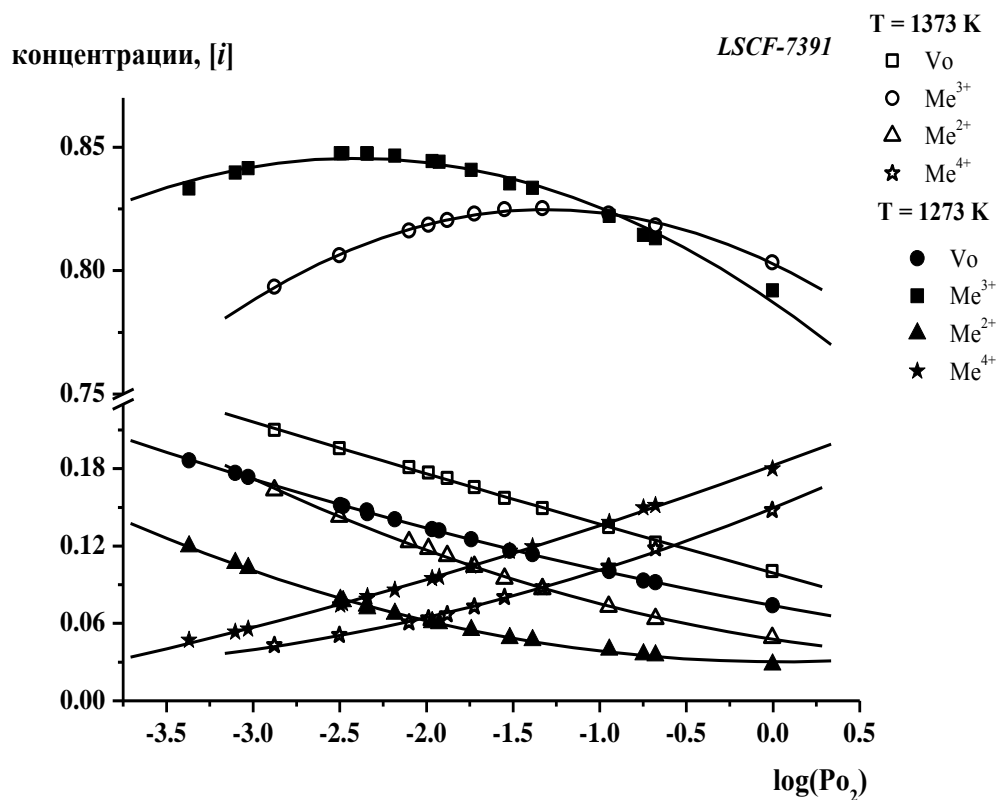
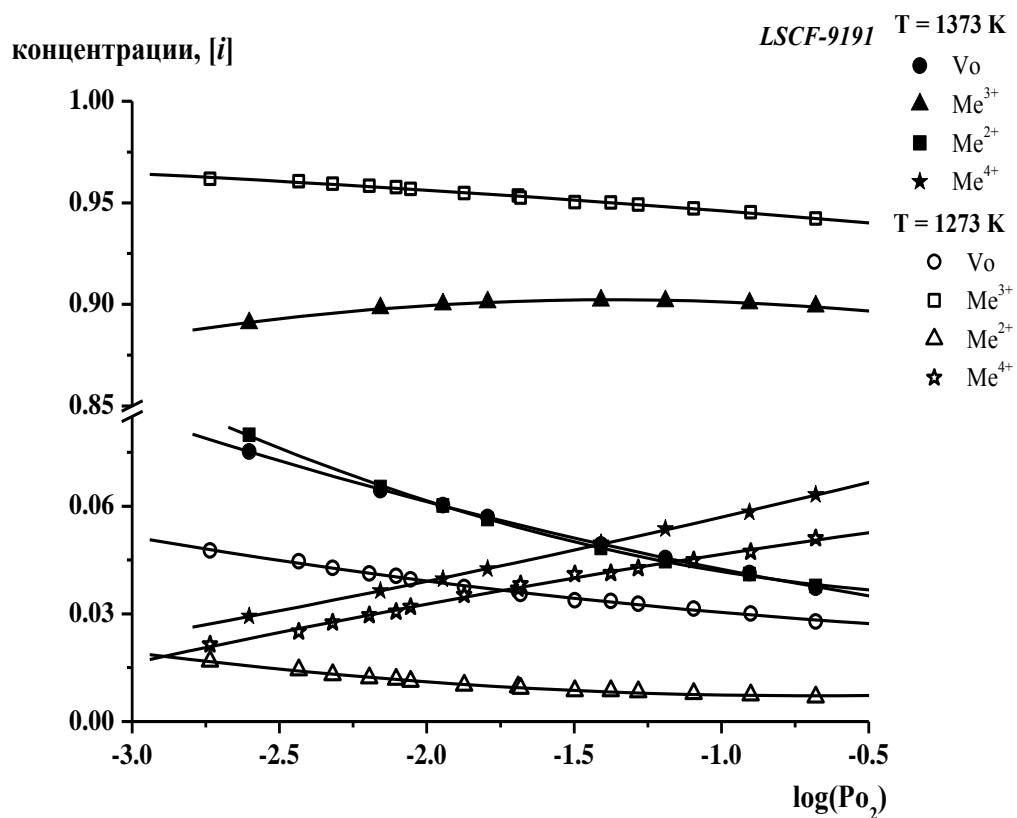


Рис. 2.19. Изотермические зависимости концентраций точечных дефектов для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (б) от давления кислорода (модель 2)

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать парциальные мольные энтальпии и энтропии процесса растворения кислорода в кристалле фиксированного состава:

$$\Delta \bar{H}^0 = \frac{R}{2} \left(\frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial (1/T)} \right)_{\delta=Const}, \quad \Delta \bar{S}^0 = -\frac{R}{2} \left(\frac{\partial (T \ln P_{O_2})}{\partial T} \right)_{\delta=Const}.$$

Для определения парциальной мольной энтальпии были построены зависимости $\log(P_{O_2}) = f\left(\frac{1}{T}\right)_{\delta=Const}$ (рис. 2.20).

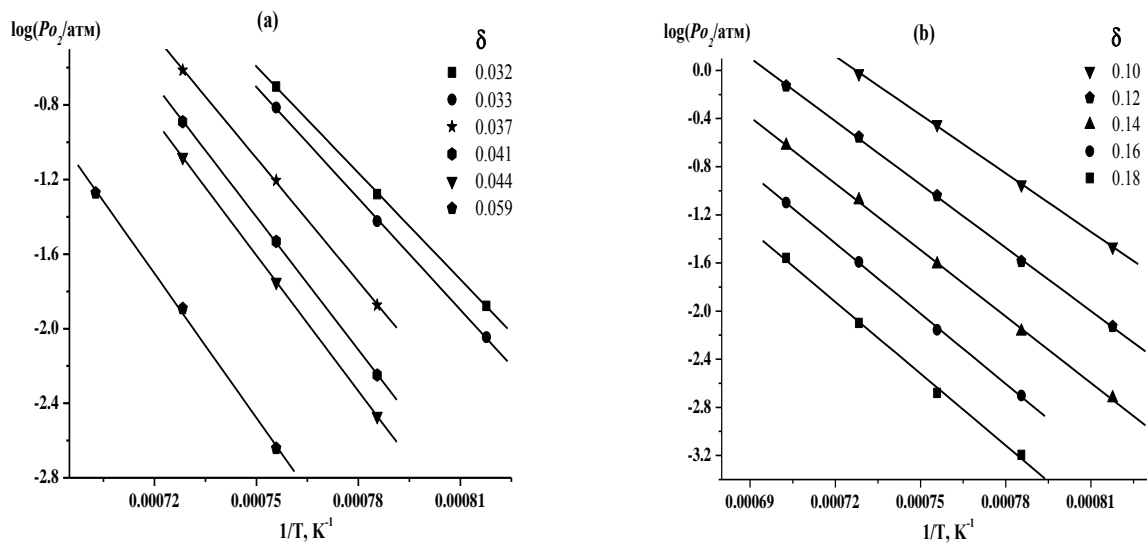


Рис. 2.20. Температурные зависимости давления кислорода при фиксированных значениях нестехиометрии (δ) для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b)

Для исследуемых оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ зависимости $\log(P_{O_2}) = f\left(\frac{1}{T}\right)_{\delta=Const}$

неплохо описываются уравнением прямой, что свидетельствует о независимости парциальных мольных энтальпий от температуры во всем интервале значений δ . Из коэффициентов линейной регрессии были рассчитаны значения $\Delta \bar{H}^0$ при различных величинах кислородной нестехиометрии (табл. 2.8). Для сравнения полученных данных в этой же таблице представлены парциальные мольные энтальпии для кобальтитов лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [17].

Таблица 2.8

Значения парциальных мольных энтальпий процесса растворения кислорода в кристаллической решетке $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при различных величинах кислородной нестехиометрии

δ	$\Delta\bar{H}^0$, кДж/Г-атом	δ	$\Delta\bar{H}^0$, кДж/Г-атом
La _{0.9} Sr _{0.1} CoO _{3-δ} [17]		La _{0.9} Sr _{0.1} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	
0.03	-217.80	0.032	-182.23
0.04	-144.02	0.033	-190.75
0.05	-138.81	0.037	-211.14
0.06	-151.60	0.041	-227.50
		0.044	-232.31
		0.059	-247.04
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO _{3-δ} [17]		La _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	
0.07	-125.68	0.10	-155.13
0.08	-140.01	0.12	-167.83
0.09	-148.78	0.14	-176.31
0.1	-153.75	0.16	-186.33
0.11	-155.92	0.18	-190.39

Для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ парциальные мольные энтальпии кислорода монотонно изменяются при изменении состава δ (рис. 2.21). Увеличение содержания стронция затрудняет процесс растворения кислорода в кристаллической решетке. Практически линейный характер зависимостей $\Delta\bar{H}^o = f(\delta)$ свидетельствует о статистическом распределении кислородных вакансий по кристаллографическим позициям.

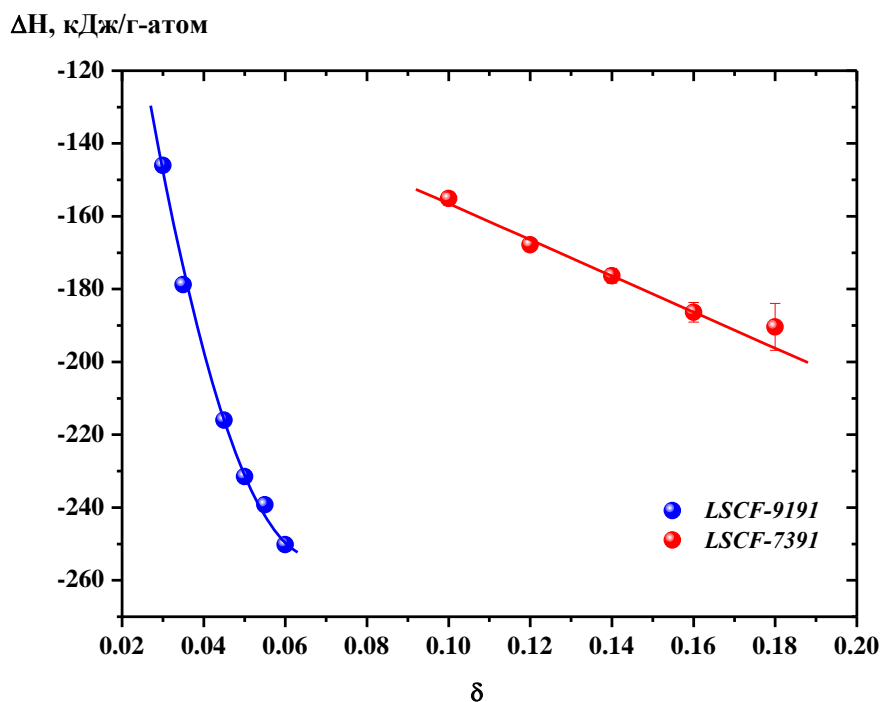


Рис. 2.21 Зависимость парциальных мольных энтальпий от значений кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Для определения парциальной мольной энтропии были построены зависимости $T \cdot \log(P_{O_2}) = f(T)_{\delta=Const}$ (рис. 2.21). Во всем интервале значений нестехиометрии (δ) данные зависимости хорошо описываются уравнением прямой. Из коэффициентов линейной регрессии были рассчитаны значения $\Delta \bar{S}^0$ при различных величинах кислородной нестехиометрии (табл. 2.9). Для сравнения полученных данных в этой же таблице представлены парциальные мольные энтропии для кобальтитов лантана-стронция $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ [17].

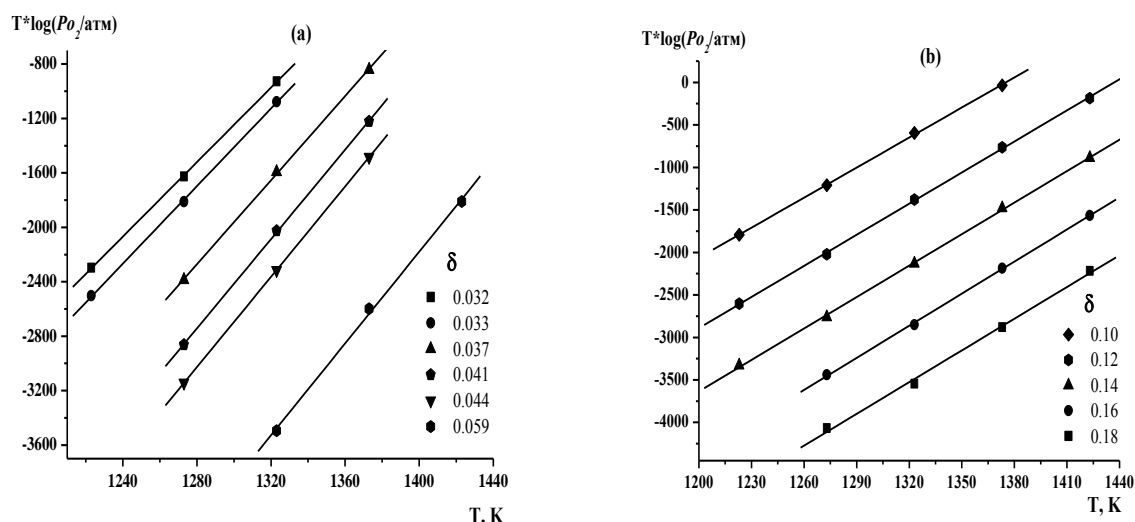


Рис. 2.21. Температурные зависимости $T \cdot \log(P_{O_2})$ при фиксированных значения нестехиометрии (δ) для $La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (a) и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (b)

Таблица 2.9

Значения парциальных мольных энтропий процесса растворения кислорода в кристаллической решетке $La_{1-x}Sr_xCo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ при различных величинах кислородной нестехиометрии

δ	$\Delta\bar{S}^0$, Дж/г-атом	δ	$\Delta\bar{S}^0$, Дж/г-атом
La _{0.9} Sr _{0.1} CoO _{3-δ} [17]		La _{0.9} Sr _{0.1} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	
0.03	-158.08	0.032	-131.06
0.04	-98.80	0.033	-136.44
0.05	-88.31	0.037	-147.85
0.06	-94.54	0.041	-157.14
		0.044	-158.86
		0.059	-161.30
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO _{3-δ} [17]		La _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	
0.07	-95.07	0.10	-112.77
0.08	-103.03	0.12	-116.74
0.09	-106.52	0.14	-118.04
0.1	-107.13	0.16	-120.53
0.11	-105.73	0.18	-121.96

Для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1; 0.3$) наблюдается монотонное изменение парциальной мольной энтропии кислорода от величины кислородной нестехиометрии (рис. 2.22).

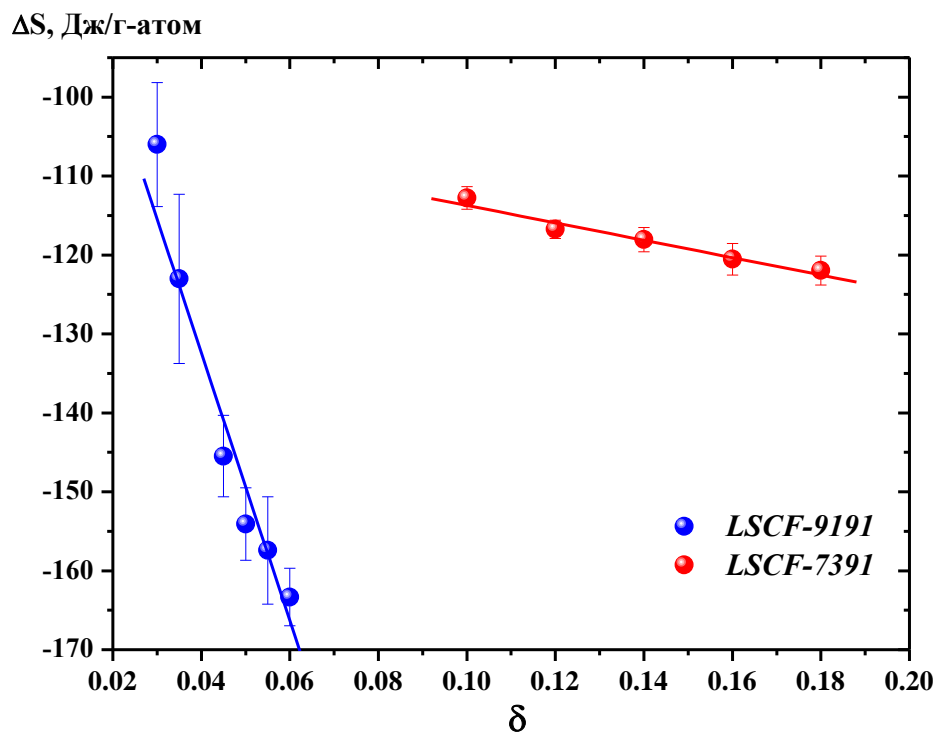


Рис. 2.22. Зависимость парциальных мольных энтропий от значений кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Сложный оксид $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Кислородная нестехиометрия δ двойного перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от T и P_{O_2} была исследована двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Метод кулонометрического титрования является наиболее точным для измерения относительного изменения кислородной нестехиометрии, $\Delta\delta$, оксидов, однако он не позволяет установить её абсолютное значение, δ . ТГ-метод позволяет определить в отдельных экспериментах как δ , так и $\Delta\delta$.

Для перехода в шкалу абсолютных значений кислородной нестехиометрии необходимо знать одно значение δ при некоторых фиксированных T и P_{O_2} внутри исследованного интервала температур и парциальных давлений кислорода. Такое значение также было определено двумя независимыми методами: восстановлением образца в токе водорода в ТГ-установке и методом окислительно-восстановительного титрования. Полученное первым методом значение δ_0 составило при 1173 К на воздухе 0.870 ± 0.001 , а вторым – 0.87 ± 0.02 , соответственно.

Для описания дефектной структуры слоистого перовскита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были рассмотрены две модели.

В основе первой модели лежит выбор в качестве состояния сравнения двойного перовскита состава $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Содержанию кислорода 5.5 отвечает регулярное чередование вакантных и заполненных кислородных позиций вдоль оси b . Другими словами, упорядоченные кислородные вакансии, содержащиеся в выбранном кристалле сравнения, рассматриваются как его регулярные элементы, имеющие, следовательно, нейтральный относительный заряд $V_{\text{O}(\text{str})}^\times$. Кроме того, в кристалле сравнения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ атомы кобальта формально имеют степень окисления +3 и могут быть записаны в номенклатуре Крёгера-Винка как $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$. Атомы кобальта в степенях окисления +2 и +4, имеющиеся в реальном кристалле $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ помимо атомов Co^{+3} , можно, следовательно, записать, как Co'_{Co} (электрон, локализованный на атоме кобальта) и $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}$ (электронная дырка, локализованная на атоме кобальта) соответственно. Тогда, с учетом выбора в качестве состояния сравнения двойного перовскита со стехиометрией $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, возможны следующие квазихимические реакции образования точечных дефектов с соответствующими константами равновесия:

- 1) Обмен кислородом между регулярным заполненным узлом и соседней структурной вакансией с образованием заряженной вакансии кислорода:

$$O_o^\times + V_o^\times(str) = V_o^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}, K_1 = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}][O_i^{\prime\prime}]}{[O_o^\times][V_o^\times(str)]}$$

где $O_i^{\prime\prime}$ с двухкратным эффективным отрицательным зарядом обозначает атом кислорода, занимающий структурную вакансию.

- 2) Реакция диспропорционирования кобальта в результате переноса электрона между соседними атомами Co:

$$2Co_{Co}^\times = Co_{Co}' + Co_{Co}^\bullet, K_2 = \frac{[Co_{Co}'] [Co_{Co}^\bullet]}{[Co_{Co}^\times]^2}$$

- 3) Обмен кислородом с газовой фазой, сопровождаемый изменением степени окисления кобальта:

$$O_o^\times + 2Co_{Co}^\bullet = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^\times, K_3 = \frac{p_{O_2}^{1/2} [V_o^{\bullet\bullet}] [Co_{Co}^\times]^2}{[O_o^\times] [Co_{Co}^\bullet]^2}.$$

Учитывая условия электронейтральности кристалла и баланса массы по всем компонентам, и, кроме того, определяя кислородную нестехиометрию как $[V_o^\times(str)] + [V_o^{\bullet\bullet}] = 0.5 + \Delta$, в соответствии с выбранным состоянием сравнения и формулой оксида $GdBaCo_2O_{5.5-\Delta}$, получаем следующую систему нелинейных уравнений для модели I дефектной структуры этого соединения.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[O_i^{\prime\prime}] \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]}{[O_o^\times] \cdot [V_o^\times(str)]} = K_1^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[Co_{Co}^\bullet] \cdot [Co_{Co}']}{[Co_{Co}^\times]^2} = K_2^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{p_{O_2}^{1/2} [V_o^{\bullet\bullet}] \cdot [Co_{Co}^\times]^2}{[O_o^\times] \cdot [Co_{Co}^\bullet]^2} = K_3^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right), \\ [Co_{Co}'] + 2[O_i^{\prime\prime}] = [Co_{Co}^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \\ [V_o^{\bullet\bullet}] + [V_o^\times(str)] = 0.5 + \Delta \\ [O_i^{\prime\prime}] + [V_o^\times(str)] = 0.5 \\ [O_o^\times] + [O_i^{\prime\prime}] = 5.5 - \Delta \end{array} \right.$$

где индексы кислородной нестехиометрии Δ и δ связаны соотношением $\delta = \Delta + 0.5$.

Аналитическое решение системы уравнений (57) позволяет получить модельную функцию

$$\lg(p_{O_2} / \text{атм}) = 2 \lg \left(\frac{K_1 (5.5 - \Delta + A) B^2}{(4K_3 - 1)^2 (\Delta - A) \left(2 + \frac{2B}{4K_3 - 1} - 2\Delta\right)^2} \right),$$

где

$$A = \frac{0.5(-K_2(6-\Delta) - \Delta + \sqrt{K_2^2(5-\Delta)^2 + K_2(10\Delta + 11) - \Delta^2(2K_2 - 1)})}{K_2 - 1},$$

и

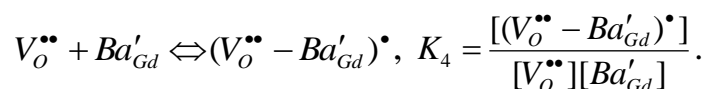
$$B = -\Delta(1 - 4K_3) - 4K_3 + \sqrt{\Delta^2(1 - 4K_3) + 4K_3}.$$

Проверка модели I, выполнена сглаживанием теоретической зависимости к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии оксида $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ методом нелинейной регрессии.

Вторая возможная модель дефектной структуры $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ связана с использованием в качестве кристалла сравнения «простого» кубического перовскита стехиометрического состава GdCoO_3 .

В этом случае в соответствии с номенклатурой Крёгера-Винка можно записать следующие точечные дефекты: $\text{Gd}_{\text{Gd}}^\times$ - атомы гадолиния в регулярных позициях; Ba'_{Gd} - атомы бария в подрешётке гадолиния; $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$ - атомы Co в степени окисления +3; Co'_{Co} - атомы Co в степени окисления +2 (электрон, локализованный на кобальтовом узле); $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}$ - атом Co в степени окисления +4 (электронная дырка, локализованная на кобальтовом узле); O_O^\times - атом кислорода в регулярной позиции; и $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ - двукратно ионизированная вакансия кислорода.

Упорядочение кислородных вакансий можно описать как образование электростатических кластеров $(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Ba}})^\bullet$ в соответствии с реакцией:



Условие электронейтральности кристалла в этом случае можно записать как

$$[\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}] + 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Gd}})^\bullet] = [\text{Ba}'_{\text{Gd}}] + [\text{Co}'_{\text{Co}}].$$

Учитывая данные квазихимические реакции, условия электронейтральности и баланса массы, определяя кислородную нестехиометрию как $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Gd}})^\bullet] = \delta$ в соответствии с выбранным кристаллом сравнения и формулой оксида $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, получаем следующую систему нелинейных уравнений для модели II:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}] \cdot [Co'_{Co}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = K_2^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{p_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [B_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}] \cdot [B_{Co}^{\bullet}]^2} = K_3^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \\ K_4 = \frac{[(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}]}{[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [Ba'_{Gd}]} = K_4^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_4^0}{RT}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}] + 2\delta = 1 + [Co'_{Co}] \\ [Co_{Co}^{\times}] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co'_{Co}] = 2 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] + [(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}] = \delta \\ [Ba'_{Gd}] + [(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}] = 1 \\ [O_O^{\times}] = 6 - \delta \end{array} \right.$$

Аналитическое решение системы уравнений (61) позволяет получить следующее модельное выражение для рассматриваемой модели дефектной структуры:

$$\lg(p_{O_2} / \text{атм}) = 2 \lg \left(\frac{2K_2^{-1} K_4 (6 - \delta)(A + 1 - 2\delta)^2}{B(A + 2\delta)^2} \right),$$

где

$$A = \frac{(K_3 - 4)(2\delta - 1) + \sqrt{4\delta K_3(K_3 - 4)(\delta + 1) + K_3(K_3 + 12)}}{2(K_3 - 4)},$$

и

$$B = K_4(\delta - 1) - 1 + \sqrt{K_4^2(\delta - 1)^2 + 2K_4(\delta + 1) + 1}.$$

Верификация модели II, выполнена сглаживанием к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ методом нелинейной регрессии.

Таким образом, оба использованных метода дали значения δ_0 , совпадающие друг с другом в пределах экспериментальной погрешности. Дальнейший переход от относительных значений ($\Delta\delta$) к абсолютным (δ) проводился по простой формуле $\delta = \Delta\delta + \delta_0$. Полученные таким образом значения кислородной нестехиометрии в зависимости от P_{O_2} при различных температурах представлены на рис. 2.23, где также сопоставлены данные, полученные при 1173 и 1373 К методами кулонометрического титрования и ТГ-анализа для незамещённого двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Видно, что значения кислородной нестехиометрии, определённые независимыми методами хорошо согласуются друг с другом.

Необходимо отметить две важные особенности зависимостей, приведённых на рис. 2.23. Во-первых, значения δ больше 0.5 достигаются при всех исследованных значениях T и P_{O_2} , а при низких парциальных давлениях кислорода они превышают 1. Последний результат особенно важен, поскольку до сих пор в литературе имелись сведения лишь об изменении

кислородной нестехиометрии $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в интервале $0 < \delta < 1$. Во-вторых, на зависимостях $\delta = f(p_{\text{O}_2})_T$ ясно виден перегиб при $\delta = 1$, который может указывать на определённые изменения в дефектной структуре оксида [18].

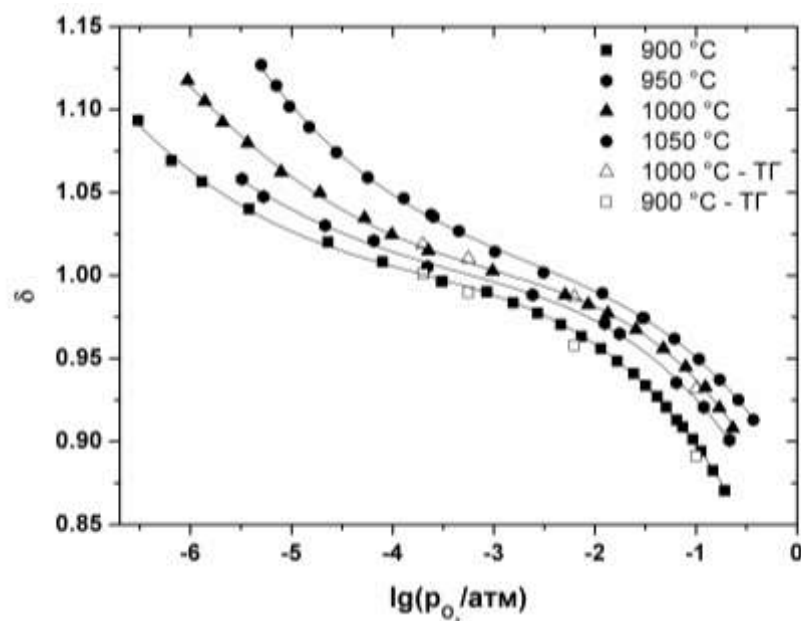


Рис. 2.23. Кислородная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от P_{O_2} при различных температурах. Сплошные точки – данные кулонометрического титрования, пустые точки – данные термогравиметрического анализа. Линии проведены для удобства восприятия графиков.

Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии представлены на рис. 2.24. Как следует из приведённых рисунков, только *модель II* хорошо описывает массив экспериментальных точек.

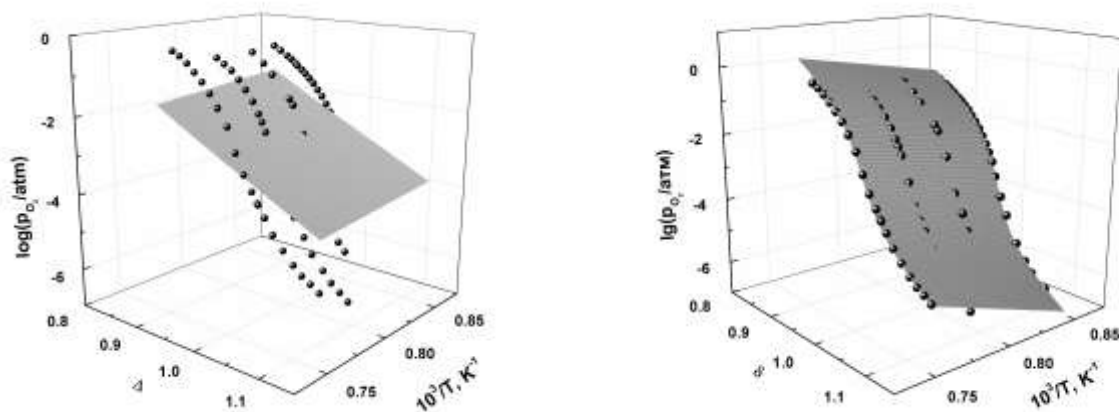


Рис. 2.24. Результаты нелинейной регрессии для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ согласно *моделям I (а) и II (б)*

2.3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

2.3.1. Алгоритм

В ходе проведенной научно-исследовательской работы был использован системный физико-химический подход к изучению сложнооксидных систем семейств перовскита и BIMEVOX, при котором можно выделить следующие важные взаимосвязанные этапы накопления необходимых знаний:

1. Изучение фазовых равновесий в системах в широких интервалах температур и давлений кислорода, установление областей существования и границ стабильности отдельных фаз, определение термодинамических характеристик.

2. Определение кристаллической структуры фаз, условий возможных фазовых переходов. Установление реальной структуры: нестехиометрии по всем образующим фазу компонентам как функции температуры и давления кислорода.

3. Измерение физико-химических свойств, необходимых для характеристики материала в соответствующей области применения. Чаще всего к таким свойствам относятся: электропроводность, общая и/или ионная, магнитные свойства, коэффициенты линейного расширения, оптические свойства, теплопроводность и т.д. Практически все из перечисленных свойств существенно зависят от температуры и давления кислорода внутри области гомогенности оксида.

Именно такой минимум комплексной информации может позволить обоснованно объяснить, а в дальнейшем и предсказывать поведение материала, системы или объектов родственных им [19–20]. Иными словами, такого рода информация будет иметь предсказательный характер, позволяющий подбирать условия получения и/или термообработки для получения необходимых свойств.

2.3.2. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников экспериментальных и теоретических исследований

Анализ научно-информационных источников, проведенный на первом и втором этапах работ позволил наметить основные направления исследований по разработке сложнооксидных материалов для топливных элементов. Результаты экспериментальных исследований подтвердили правильность сделанного выбора. В разделе 2 настоящего отчета по многим пунктам исследований делается сопоставление полученных результатов и имеющихся в литературе сведений. Достоверность полученных в данной работе экспериментальных данных обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования сложнооксидных материалов (рентгеновская дифракция,

нейтронография, высокотемпературная термогравиметрия и дилатометрия, кулонометрическое титрование). Сформулированные выводы опираются на согласованность результатов независимых методов. Сходимость данных с литературой подтверждает надежность полученных результатов.

2.3.3. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики

Полученные в ходе НИР результаты носят фундаментальный характер и необходимы при выборе оптимальных составов, условий получения и режимов эксплуатации материалов семейств перовскита и BIMEVOX для создания катализаторов, кислородных мембран, электродов высокотемпературных топливных элементов.

Практическое использование материалов будет определяться следующими направлениями:

- как элементы среднетемпературного *топливного элемента* (планарного типа): электродные материалы, электролиты-мембраны, катодные слои;
- как мембраны для создания *конвертора природного газа*;
- как *катализаторы* в процессе парциального окисления метана с образованием синтез-газа;
- как *сенсорные* материалы на газы.

Основные области применения:

- твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – для электрохимического способа прямого преобразования энергии топлива в электрическую энергию.
- мембранные технологии – для создания катализаторов селективного окисления углеводородного сырья, для селективного отделения газов, для получения газов.
- газовые сенсоры (концентрационные электрохимические элементы с твердым электролитом) – для создания эффективных и простых устройств контроля состояния окружающей среды.

Полученные результаты могут быть использованы для опытного промышленного производства мембран высокотемпературных топливных элементов, электрохимических конвертеров, датчиков, катализаторов. Они могут быть востребованы предприятиями реального сектора экономики, а именно теплоэнергетики, металлургии, машиностроения, химической индустрии. Могут использоваться для создания устройств экологического направления, например, для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ, газовых датчиков.

2.3.4. Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей

В соответствии с государственным контрактом задачи третьего этапа включали следующие пункты:

1. Фазовая и структурная аттестация оксидных материалов семейства перовскита; аттестация свойств оксидных материалов: гранулометрический анализ; определение кислородной нестехиометрии. Систематизация полученных результатов.
2. Создание теоретических моделей взаимосвязывающих состав-структуру-свойства сложнооксидных материалов семейства перовскита.
3. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических и экспериментальных исследований.
4. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов.
5. Публикация результатов НИР в зарубежных журналах и в журналах ВАК.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что задачи 3 этапа выполнены полностью.

2.3.5. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов

Полученные экспериментальные результаты используются в читаемых на кафедре физической химии уральского федерального университета специальных курсах. Например:

- 1) данные по кислородной нестехиометрии в зависимости от парциального давления кислорода и температуры необходимы для проведения практических занятий по курсам «Структура и термодинамика твердого тела», «Дефектная структура сложных оксидов», «Явления переноса и реакционная способность твердых тел»;
- 2) данные по процессам фазообразования, кристаллической структуре и термодинамической стабильности оксидов используются при чтении курсов «Гетерогенные равновесия», «Кинетика и механизм твердофазного синтеза».

В настоящее время разрабатываются новые специальные курсы для студентов естественнонаучного блока направлений с рабочими названиями: «Топливные элементы: теория и практика» и «Материалы для водородной энергетики».

По результатам научно-исследовательской работы разработаны и внедрены новые специализированные лабораторные практикумы для студентов 4 курса химического факультета (см. приложение):

- 1) «Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки»;
- 2) «Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки при поляризации постоянным током»;
- 3) «Синтез ультрадисперсных оксидов»;
- 4) «Рентгенофазовый и структурный анализ».

3. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
«УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

« 4 » апреля 2011 г.

Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) зав. кафедрой
аналитической химии Неудачина Людмила Константиновна
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев статью V.A. Cherepanov, T.V. Aksenova, L.Yu. Gavrilova, K.N.Mikhaleva
Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the NdBa(Co,Fe)₂O_{5+δ} layered
perovskite (5 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зав. кафедрой аналитической химии _____ Л.К. Неудачина
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин
(подпись)



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Ionics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sasi



Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the NdBa(Co,Fe)₂O_{5+δ} layered perovskite

V.A. Cherepanov^{*}, T.V. Aksenova, L.Ya. Gavrilova, K.N. Mikhailova

Department of Chemistry, Ural State University, Lenina str. 51, Ekaterinburg, Russia

ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 June 2010
Received in revised form 20 October 2010
Accepted 21 October 2010
Available online 11 November 2010

Keywords:
Double perovskite
Crystal structure
X-ray diffraction
Thermogravimetric analysis
Oxygen nonstoichiometry
Thermal expansion

ABSTRACT

NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (0.0 ≤ x ≤ 2.0) series were prepared by a solid state reaction. Single phase solid solutions were obtained within the range 0.0 ≤ x ≤ 1.4. The crystal structure of iron substituted solid solutions NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} was described within the tetragonal unit cell $a_p \times a_p \times 2c_p$ (SG: P4/mmm). The substitution of cobalt for iron leads to the continuous increase of the unit cell parameter and the unit cell volume. The values of the oxygen content in NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6 and 0.8) as a function of temperature were determined by TGA. The thermal expansion measurements of NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6 and 0.8) were performed. Thermal expansion coefficient was determined.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The family of cation-ordered double perovskites containing barium, rare earth elements and cobalt LnBaCo₂O_{5+δ} attracts significant interest as potential electrodes for the solid oxide fuel cells due to their high value of mixed electronic and ionic conductivity [1–4].

The crystal structure, electrical and magnetic properties of LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = Nd – Ho) were studied previously [1–11]. It was found that depending on the synthesis technique, heat treatment and/or quenching procedure they can crystallize either in tetragonal P4/mmm ($a_p \times a_p \times 2c_p$), or orthorhombic Pmmn ($a_p \times 2a_p \times 2c_p$) structure, where a_p is the unit cell parameter of parent perovskite. The doubling of parameter c is caused by the alternation of layers containing lanthanide and barium atoms. Oxygen nonstoichiometry δ in LnBaCo₂O_{5+δ} can vary significantly within the wide range from 0 to 1 [8]. The crystal structure of LnBaCo₂O_{5+δ} is related with the value of the oxygen content. When the latter reaches the value in vicinity of 5.5 the ordering of oxygen vacancies takes place and leads to the doubling of parameter b that yield the formation of the $a_p \times 2a_p \times 2c_p$ type structure.

Partial substitution of cobalt strongly affects the oxygen content, crystal structure and all physicochemical properties of the double perovskites LnBaCo₂O_{5+δ} [12–14].

The aim of the present work is the studying of the homogeneity range, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal properties of partially substituted NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} versus temperature and iron content.

1.1. Experimental

Polycrystalline NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (0.0 ≤ x ≤ 2.0) samples were prepared by a solid state reaction technique. Preliminary annealed Nd₂O₃, BaCO₃, Co₂O₃ and Fe₂O₃ with the purity not less than 99.5% were used as starting materials. Raw mixtures with appropriate ratios of starting materials were ground in the agate mortar and annealed by steps within the temperature range 1123–1373 K. Final anneal was performed at 1373 K during 120 h with intermediate grindings. Finally the samples were slowly cooled to room temperature at the rate 100 K/h.

Phase composition of the samples was controlled by XRD analysis using a DRON-6 instrument (CuK α radiation, 2 θ = 20–100°, step 0.02° 5 s/step or 0.04° 10 s/step). The values of unit cell parameters were calculated using the “Calcel 3” package, structural parameters were refined using the Fullprof software [15,16].

Thermogravimetric measurements (TGA) were carried out using STA 409PC Netzsch GmbH (weight resolution of 1 μ g, sample weight of 1–1.5 g) within the temperature range from 298 K to 1373 K in air in static (isothermal dwell for 8–12 h) and dynamic (heating/cooling rate 2 K/min) regimes. The values of the oxygen content were determined by means of reduction of the samples inside the TGA cell by a flow of dried 10 vol. % H₂–90 vol. % Ar mixture for 10 h. The accuracy of the oxygen content determination was not less than ± 0.01 .

^{*} Corresponding author. Tel./fax: +7 3432613011.

E-mail address: Valentin.Cherepanov@usu.ru (V.A. Cherepanov).

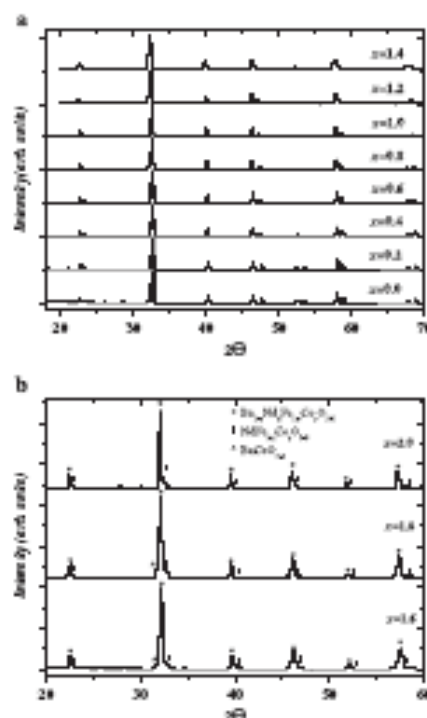


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{NdBaCo}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.15}$ with various Fe content. a) single phase samples with $x=0$ –1.4; b) multi phase samples with $x=1.4$ –2.0.

The relative expansion of ceramic samples versus temperature change was measured using high temperature dilatometer DIL 402 C Netzsch GmbH within the temperature range from 298 K to 1373 K in air with the heating/cooling rate 5 K/min. Dense ceramic $\text{NdBaCo}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.15}$

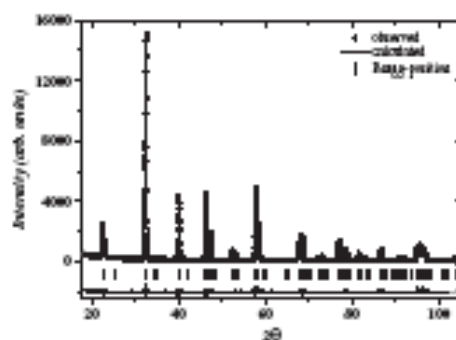


Fig. 2. Rietveld refinement profile of the $\text{NdBaCo}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.15}$ films.

Table 1
Unit cell parameters and unit cell volume of $\text{NdBaCo}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.15}$ oxides refined by Rietveld analysis (R_p is Bragg factor, R_f is structural factor, and R_p is profile factor).

x	a, Å	c, Å	V, (Å) ³	Reliability indices		
				R_p	R_f	R_p
0.0*	3.953(1)	3.694(1)	1.365(22)	5.89%	6.30%	8.54%
0.2	3.953(1)	3.694(1)	1.361(13)	15.0%	1.70%	15.7%
0.4*	3.953(1)	3.694(1)	1.363(11)	6.60%	7.00%	8.10%
0.6	3.957(1)	3.694(1)	1.368(12)	16.7%	1.20%	17.7%
0.8*	3.956(1)	3.693(1)	1.373(12)	4.90%	7.70%	6.90%
1.0	3.971(1)	3.687(1)	1.378(22)	6.60%	6.96%	8.14%
1.1	3.972(2)	3.711(2)	1.379(3)	65.60%	6.60%	6.67%
1.2	3.973(2)	3.711(2)	1.381(22)	6.60%	1.00%	8.17%
1.4	3.974(2)	3.740(2)	1.388(12)	1.17%	1.60%	5.67%

*XRD patterns were obtained with step 0.04° 2θ step refinement procedure includes an adjustment of structural parameters, nuclear atom coordinates and site occupation.

($x=0$; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8) samples for the thermal expansion measurements in a form of $2 \times 2 \times 15$ mm bars were obtained by pressing and sintering at 1473 K in air for 15 h, with subsequent slow cooling (-1.5 K/

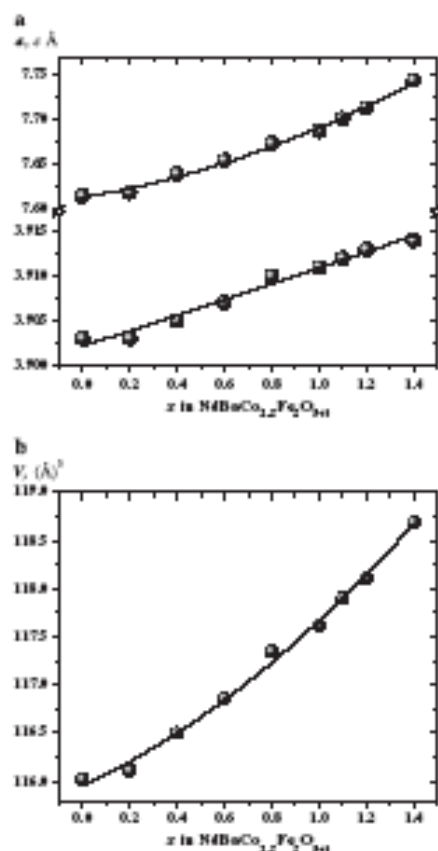


Fig. 3. The unit cell parameters (a) and unit cell volume (b) for the $\text{NdBaCo}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.15}$ versus composition of the solid solution.

min). The density of the polished ceramic samples was no less than 90% of their theoretical values calculated from the XRD data.

2. Results and discussion

According to the results of XRD of all samples with total composition $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+z}$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$) single phases were obtained within the range $0.0 \leq x \leq 1.4$ (Fig. 1a). The samples with iron content $x = 1.6$, 1.8, 2.0 were multi-phase and together with disordered cubic perovskite contained two phases that were isostructural to NdFeCo_{2-x} and BaCoCo_{2-x} respectively (Fig. 1b).

It should be mentioned that single phase iron-containing double perovskites $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{7-2x}$ can be prepared only in reducing atmospheres [17–20].

Similar to undoped $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{7-2x}$, the crystal structure of iron substituted solid solution $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ can be described within the tetragonal unit cell $a_p \times a_p \times 2b_p$ (S.G. $P4/mmm$). The XRD pattern of $\text{NdBaCo}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{7-2x}$ refined using the Rietveld method is shown in Fig. 2, as an example. The unit cell parameters for all single phase samples are listed in Table 1. The substitution of iron for cobalt leads to the monotonic increase of the unit cell parameters and the unit cell volume (Fig. 3) since the ionic radii of iron ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{VI}} = 0.705$, 0.725 Å, CN=6) are larger than ionic radii of cobalt ($r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}} = 0.75$, 0.67 Å, CN=6) [21].

The values of the oxygen content in $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ ($x = 0$; 0.2) as a function of temperature are shown in Fig. 4. Solid lines represent data obtained in the dynamic regime (cooling rate 2 K/min), points correspond to the values measured in the static regime (isothermal dwells for 8–12 h). An excellent agreement between the data obtained in dynamic and static regimes (Fig. 4) suggests that the oxygen exchange processes and, hence, equilibration between a solid oxide and oxygen in a gaseous phase are fast enough. Substituting iron in place of cobalt results in an increase of the oxygen content. Such behavior can be explained by the fact that iron is more electropositive element in comparison to cobalt and therefore can act as a donor of electrons (Fe^{2+}) that retain oxygen in the lattice and prevent the formation of oxygen vacancies ($\text{V}_\text{O}^\bullet$). Same tendency was observed also during the studying of disordering processes in the other perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-2x}$ [22,23].

The dependences of relative linear expansion for $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ ($x = 0$, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8) versus temperature within the range 300–1300 K in air, obtained during heating and cooling regimes totally

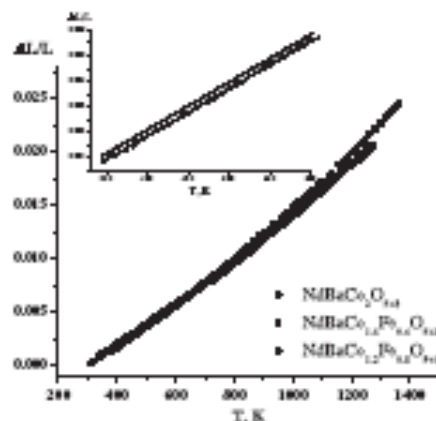


Fig. 5. Linear thermal expansion coefficients (α_L) of $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ oxides in air.

coincide. Some of these dependences are shown in Fig. 5, as an example. Mean values of thermal expansion coefficients, calculated from experimental results within two temperature ranges (300–530 K and 530–1300 K) are listed in Table 2. It can be seen that thermal expansion linearly depends on temperature (see inset in Fig. 5) and the values of thermal expansion coefficients in the low temperature range are practically independent of the iron content (Table 2). It also should be noted that within this temperature range the values of the oxygen content in the samples remain practically constant. Within the temperature range 530–1300 K where significant oxygen exchange takes place the mean values of thermal expansion coefficients of iron-substituted samples are slightly smaller in comparison to the undoped sample, but within $x = 0.2$ –0.8 remain practically constant. A thermal expansion consists of two constituents – one associated with atomic vibrations and the other related to changes in the chemical composition. The latter is known as “chemical expansion”. Assuming that the thermal expansion coefficient associated with atom vibration remains constant within the whole temperature range it is possible to separate non-linear “chemical expansion” constituent (Fig. 6). Joint analysis of oxygen content and chemical expansion data allows to deduce the dependence of chemical expansion on the oxygen content (Fig. 7). Non-linear character of this dependency confirms a complex mechanism of charge distribution in the 3d-metal sublattice [24,25].

Materials to be proposed for the usage as cathodes in SOFCs have to be chemically inert to the electrolyte materials. In order to check possible chemical interaction the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ samples ($x = 0$; 1) were mixed with solid electrolyte materials $\text{Ce}_0.9\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ in mass ratio 1:1 and fired during 30 h at 1173 K, 1273 K and 1373 K in air. It was found that $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ ($x = 0$; 1) is

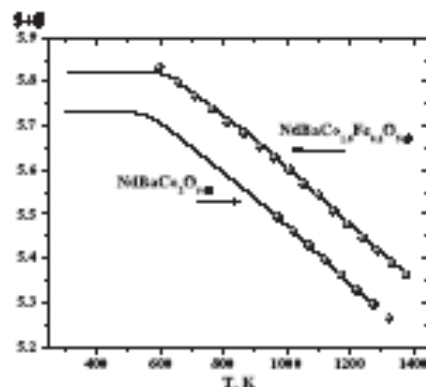


Fig. 4. Variations of the oxygen content in $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ ($x = 0$; 0.2) in air.

Table 2
Average thermal expansion coefficients (TRCs) of the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-2x}$ oxides in air.

x	TRC $\times 10^{-5}$ K $^{-1}$	
	300–530 K	530–1300 K
0.0	18.3	23.8
0.2	18.8	23.9
0.4	18.9	23.9
0.6	18.3	22.1
0.8	18.4	23.9

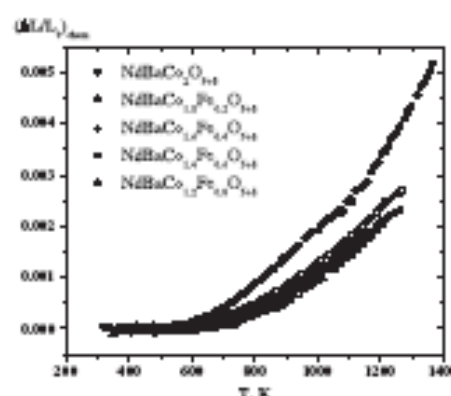


Fig. 4. Chemical expansion of the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ versus δ in air.

chemically inert to $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_3$ within all temperature range studied. On the contrary $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ even at 1173 K noticeably reacts with $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ ($x=0, 1$) forming a number of low conductive phases. [26] The XRD patterns of the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ ($x=0, 1$) + $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_3$ and $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ ($x=0, 1$) + $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ mixtures are shown in Fig. 8.

3. Conclusion

The homogeneity range, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of the double perovskites $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ were studied. Although rare earth cobaltites and ferrites are very similar in their phase relation behavior when simple perovskite phases are formed, they reveal a significant difference in stability in the double perovskite system. Whereas $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+δ}$ can be obtained in air, layered $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5+δ}$ was prepared only at a very low oxygen pressure [27]. It was shown that at 1373 K in air single phases with the double perovskite structure were obtained when cobalt is substituted by iron $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ within the range $0.0 \leq x \leq 1.6$. All solid solutions

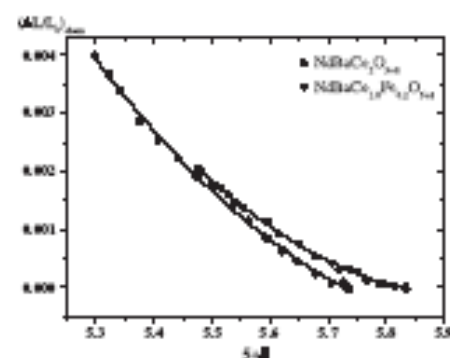


Fig. 5. Chemical expansion of the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ versus the oxygen content.

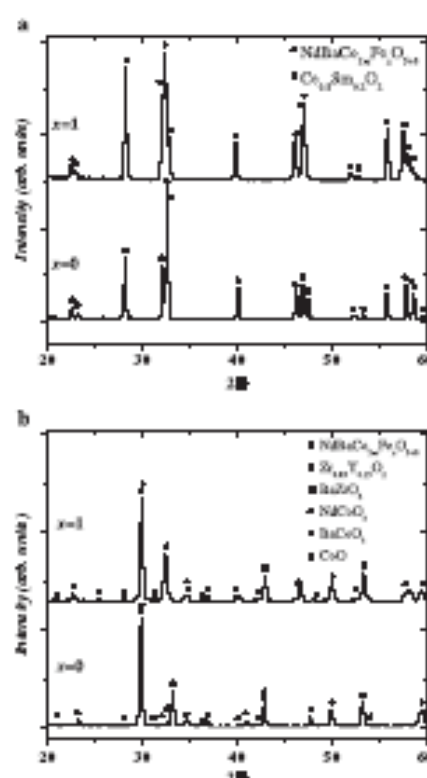


Fig. 8. XRD patterns of the $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ samples in contact with the $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_3$ (red) at 1373 K (a) and $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (blue) at 1173 K (b).

possess tetragonal structure (S.G. $P4/mmm$). A higher iron content leads to the formation of unordered cubic perovskite. Iron substitution for cobalt lead to the increase of the oxygen content.

Since $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+δ}$ is chemically inert to $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_3$ it can be considered as a potential cathode material for the fuel cells based on that electrolyte.

Acknowledgments

This work was financially supported in parts by RFBR grant: 09-03-91853-KO and the Ministry for Education and Science of the Russian Federation within the Federal Target Program "Research and Teaching Staff of Innovative Russia for 2009–2013".

References

- [1] A. Maignan, C. Martin, D. Pelletier, N. Hagen, E. Kamas, J. Solid State Chem. 162 (1998) 245.
- [2] P.S. Anderson, C.A. Rik, J. Kinsman, D.L. Esary, A.R. West, Solid State Sol. 7 (2005) 1189.
- [3] J.-H. Woo, A. Manthiram, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B885.
- [4] S. Gaste, M. Stöckel, L. Högel, A. Caron, J. Phys. Cond. Mat. 197 (2005) 012043 (1).

- [10] M. Karpplien, M. Matsuyoshi, K. Sakemitsu, H. Yasuda, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1303.
- [11] F. Rault, B. Suard, V. Gaignant, L. Michelon, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 104423.
- [12] J.-H. Hsu, L. Mingo, F. Prado, A. Ganeiro, J.A. Alonso, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 8139.
- [13] V. Fraking, V. Gaignant, S. Hebert, A. Maignan, B. Reynie, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1879.
- [14] J.P. Mitchell, J. Burley, S. Short, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3166.
- [15] J.C. Burley, J.P. Mitchell, S. Short, D. Milne, Y. Tang, *J. Solid State Chem.* 170 (2003) 339.
- [16] T.N. Aksenova, L.Yu. Gavrilova, A.A. Yaremchenko, V.A. Gerasimov, V.V. Kharton, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 5186.
- [17] Y. Tang, C.C. Alvarado, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 084403.
- [18] X. Zhang, H. Han, Q. He, X. Hu, *Phys. B: Condens. Matter* 396 (2007) 318.
- [19] J.-H. Hsu, A. Manthiram, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7333.
- [20] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, second ed. Springer, New York, 2009.
- [21] R.E. Dinwiddie, S.J. Billinge, *Powder Diffraction, Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge, 2002.
- [22] Y. Morimoto, M. Matsuda, Y. Ohishi, K. Kato, J. Nakamura, M. Karpplien, H. Yasuda, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 040101 (E).
- [23] P. Mcdonald, B. Suard, F. Rault, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8898.
- [24] P. Kato, *J. Solid State Chem.* 170 (2003) 9.
- [25] P. Kato, K. Gotoh, J. L. Llorens, *J. Solid State Chem.* 160 (2007) 130.
- [26] R.D. Shannon, C.T. Presnell, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925.
- [27] V.A. Gerasimov, L.Yu. Gavrilova, T.V. Aksenova, M.V. Anisimov, S. Hebert, G. Carman, M. Shtein, V.I. Voronin, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 175.
- [28] V. Gerasimov, T. Aksenova, B. Khodov, L. Gavrilova, *Solid State Sci.* 10 (2008) 428.
- [29] A.Yu. Zuev, A.I. Vysilov, A.B. Petrov, D.S. Tsvetkov, *Solid State Ionics* 179 (2006) 1876.
- [30] A.Yu. Zuev, D.S. Tsvetkov, *Solid State Ionics* 181 (2006) 553.
- [31] V.M. Jali, S. Aparna, G. Venkateswari, S.R. Kalpagam, *Phys. Instrum. Methods Phys. Res. B* 257 (2007) 543.
- [32] P. Kato, P.M. Woodward, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 789.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
«УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

« 3 » марта 2011 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) зав. кафедрой
аналитической химии Неудачина Людмила Константиновна
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев **статью** Т.В. Аксенова, Л.Я. Гаврилова, Д.С. Цветков, В.И. Воронин,
В.А. Черепанов Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых
перовскитоподобных фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (7 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зав. кафедрой аналитической химии _____ Л.К. Неудачина
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин
(подпись)

UDC 541.123:546.634+627.372.21

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

© 2011 г. Т. В. Ахсенова*, Л. Я. Гаврилова*, Л. С. Цветков*, В. И. Воронин**, В. А. Черепанов*

*Уральский федеральный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

**Российская академия наук, уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

E-mail: aksenov@yandex.ru

Получена в редакцию 17.02.2010 г.

Сложные оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y}$) получены по реакции твердофазного синтеза при 1373 К на воздухе. Методом рентгенографического и нейтроннографического анализа изучена кристаллическая структура слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Показано, что кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от радиуса иона лантаноида и содержания кислорода могут кристаллизироваться в тетрагональной или орторомбической симметрии при $\delta \geq 0.6$ и $0.45 \leq \delta$ реализуются тетрагональная структура (пр. гр. $P4/mmm$), тогда как при $0.6 \geq \delta > 0.45$ — орторомбическая (пр. гр. $Pnmm$). Получены зависимости параметров элементарных ячеек $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от радиуса иона лантаноида. Определены средние значения коэффициентов термического расширения в температурном интервале 298–1373 К на воздухе и проведена оценка зависимости химической составляющей термического расширения от содержания кислорода для $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Y}$). Ключевые слова: слоистые перовскитоподобные фазы, кристаллическая структура, рентгенографический и нейтроннографический анализ.

Сравнительно недавно было обнаружено, что замещение половинны редкоземельных элементов (РЗЭ) в кобальтитовых $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ на барий приводит к образованию слоистых перовскитов состава $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr–Ho}$), в которых нестехиометрия (δ) может изменяться в интервале 0–1 [1–12]. Слоистые оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ обладают высокой электронно-ионной проводимостью и подвижностью кислородной подсетки, вследствие чего могут потенциально применяться в качестве сенсоров, катализаторов или катодных материалов для твердооксидных топливных элементов [12–15]. Содержание кислорода, зависящее от методов синтеза, термической обработки и способов легирования оксидов, оказывает существенное влияние на структурные, электрические и магнитные свойства кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Принципиальным отличием Ba-замещенных кобальтитов РЗЭ от Ca- и Sr-замещенных является то, что вследствие существенного различия радиусов, ионы РЗЭ и бария располагаются упорядоченно в разных плоскостях. Поэтому при описании кристаллической структуры необходимо использование удвоенной вдоль оси c элементарной ячейки $a_p \times a_p \times 2c_p$, где a_p — параметр ячейки базового не слоистого перовскита ("112"-фаза). При этом широкая область гомогенности по кислороду дает возможность упорядочения вакансий и возникновения соответствующих сверхструктур.

При изучении кристаллической структуры установлено, что в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при содержании кислорода вблизи 5.5 упорядоченное расположение кислородных вакансий приводит к удвоению параметра b и образованию сверхструктуры $a_p \times 2a_p \times 2c_p$ ("122"-фаза) [1–3, 9–11].

Области гомогенности по кислороду для фаз "122" с различными РЗЭ несколько отличаются по данным разных авторов. Например, для $\text{Ln} = \text{Nd}$ область существования фазы "122" по содержанию кислорода оценивается как $5.27 \leq (5 + \delta) \leq 5.55$ [3] или $5.20 \leq (5 + \delta) \leq 5.70$ [10]. По данным электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения для оксидов с $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ выявлено образование более сложных сверхструктур с ячейкой $3a_p \times 3a_p \times 2c_p$ [1]. Для иттрийсодержащего двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с $0.0 \leq \delta \leq 0.52$ установлено, что при $\delta \geq 0.5$ он кристаллизуется в орторомбической ячейке $2a_p \times a_p \times 2c_p$ [4] или $a_p \times 2a_p \times 2c_p$ [5], при $0.25 \leq \delta \leq 0.44$ — в тетрагональной ячейке $3a_p \times 3a_p \times 2c_p$, а при низких значениях кислородной нестехиометрии $0 \leq \delta \leq 0.19$ — в орторомбической или тетрагональной ячейке $a_p \times a_p \times 2c_p$ [4]. Однако, согласно данным [6], кобальтит $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с $\delta = 0.5$ содержит в равновесии две фазы. Рентгенограмма $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки $2a_p \times 2a_p \times 2c_p$ (пр. гр. $Pnmm$), рефлексы второй фазы были описаны в пространственной

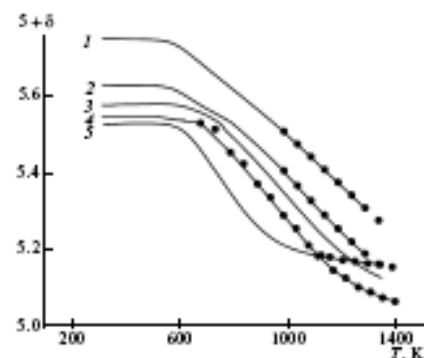


Рис. 1. Зависимости изменения содержания кислорода в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры на воздухе; $\text{Ln} = \text{Nd}$ (1), Sm (2), Eu (3), Gd (4), Y (5).

группе Лант. В работах [7, 8] структура медленно охлажденных образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ описана в тетрагональной симметрии ячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, хотя содержание кислорода не было определено.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы РЗЭ на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и термические свойства слоистых кобальтитов состава $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) в качестве исходных компонентов использовали оксиды лантаноидов Ln_2O_3 (чистота 99,99%), кобальта Co_2O_3 (квалификация "х.ч.") и карбонат бария BaCO_3 (квалификация "ос.ч."), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов. Смесь исходных веществ с определенным соотношением металлических компонентов перетирали в агатовой ступке и подвергали ступенчатой термообработке в интервале температур 1123–1373 К. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 ч с промежуточными перетираниями. Затем образцы медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100 К/ч.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемку образцов проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ со скоростью 0,02 град/мин с выдержкой в точке в

течение 10 с. Нейтроннографические исследования проводили на исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М на дифрактометре ДТА с двойным монохроматором. Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгено- и нейтроннографических исследований проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Термогравиметрические исследования проводили на установке STA 409 PC, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры ($298 \text{ K} \leq T \leq 1373 \text{ K}$) на воздухе. Использовали навески массой 1–2 г (точность определения изменения массы $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ г}$). Измерения проводили в статическом и динамическом режимах. Для определения абсолютного содержания кислорода в исследуемых оксидах использовали метод полного восстановления образцов водородом (10% H_2 –90% Ar) в термогравиметрической установке до исходных оксидов Ln_2O_3 , BaO и металлического кобальта. Дифференциальный термический анализ проводили на установке STA 409 PC на воздухе в температурном интервале 298–1273 К в режиме нагрева со скоростью 5 К/мин.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. Погрешность измерения изменения длины образца составляла 0,01 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам рентгенографического анализа установлено, что кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$), полученные по реакции твердофазного синтеза на воздухе, однофазны. Кристаллическая структура слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ существенно зависит от радиуса РЗЭ и содержания кислорода в образцах. На рис. 1 представлены зависимости изменения содержания кислорода в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$) от температуры на воздухе. Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения 2 К/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре в течение 8–12 ч). Обмен кислородом между газовой фазой и кобальтитами $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ начинается на воздухе при температуре выше 530 К. Хорошее совпадение данных, полученных в динамическом и статическом режимах, свидетельствует о достаточно высокой скорости обмена кислорода между

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек, содержание кислорода и значения средних коэффициентов термического расширения $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

Ln	Пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	R_{Br}	R_p	R_{wp}	$5 + \delta$	T_{0-1}, K	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$ 298–1373 K
Nd	$P4/mmm$	3.903(1)	—	7.614(1)	116.02(2)	5.88	8.54	4.23	5.73	—	23.1
Sm	$R\bar{3}m$	3.886(1)	7.833(1)	7.560(1)	230.22(2)	10.7	7.73	4.46	5.6	778.9	21.2
Eu		3.882(1)	7.828(2)	7.546(1)	229.36(1)	7.06	9.87	7.22	5.56	753.6	—
Gd		3.875(1)	7.822(1)	7.533(1)	228.39(2)	11.7	14.1	8.09	5.53	738.94	20.1
Tb		3.868(2)	7.818(1)	7.518(1)	227.4(2)	15.3	14.7	7.64	—	—	—
Dy	$P4/mmm$	3.879(1)	—	7.505(1)	112.95(3)	14.6	12.4	7.70	—	—	—
Ho		3.873(1)	—	7.495(2)	112.45(2)	9.58	11.9	5.69	—	—	—
Y		11.616(1)	—	7.493(1)	1011.15(2)	1.34	8.80	8.91	5.51	—	13.8

твёрдой и газовой фазы. С уменьшением радиуса иона лантаноида в ряду Nd–Y величина абсолютной нестехиометрии и медленно охлажденных на воздухе образцов изменяется от $\delta \approx 0.73$ для Ln = Nd до $\delta \approx 0.51$ для Ln = Y. В зависимости от содержания кислорода, дифрактограммы медленно охлажденных образцов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ проиндексировали в рамках тетрагональной или орторомбической элементарной ячейки.

Рентгено- и нейтроннографические данные для $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ хорошо описывались в тетрагональной ячейке $a_1 \times a_1 \times 2a_2$ пр. гр. $P4/mmm$ ($\delta = 0.73$), где a_1 — параметр ячейки базового перовскита. На рентгенограммах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) наблюдалось расщепление рефлексов 100 (угол рассеяния 22.74°) и 200 (угол рассеяния 46.49°), что свидетельствовало об изменении симметрии кристаллической решетки и переходе к орторомбической ячейке $a_1 \times 2a_1 \times 2a_2$ пр. гр. $R\bar{3}m$, при этом содержание кислорода в этих образцах варьируется в интервале $5.6 \leq (5 + \delta) \leq 5.45$. Удвоение параметра b , связанное с упорядочением кислородных вакансий вдоль этого направления и приводящее к сосуществованию ионов кобальта в октаэдрических (CoO_6) и пирамидальных (CoO_5) окружениях, полученное в настоящей работе, хорошо согласуется с результатами [1–3, 11].

Дальнейшее уменьшение размера лантаноида мном. приводит к переходу к тетрагональной симметрии, и слоистые перовскиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Dy, Ho) кристаллизуются в ячейке $a_1 \times a_1 \times 2a_2$ пр. гр. $P4/mmm$ ($\delta \leq 0.4$). Кристаллическая структура $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, содержащего наименьший по размеру РЗЭ, была описана в пространственной группе $P4/mmm$, но с утроенными параметрами a и b : $3a_1 \times 3a_1 \times 2a_2$, что неплохо согласуется с дан-

ными работ [7, 8], в которых $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ был получен в аналогичных условиях. Нейтроннограммы для $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Tb), обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, представлены на рис. 2. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, рассчитанные из рентгено- и нейтроннографических исследований. С увеличением размера лантаноида наблюдается монотонное увеличение параметров и объема кристаллической решетки (рис. 3).

Влияние температуры на кристаллическую структуру оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ исследовалося рентгенографическим методом в температурном интервале $573 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}$ на воздухе. На рис. 4 представлены рентгеновские данные *in situ* для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Методом высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракции установлено, что на воздухе при 723 K реализуется структурный переход от орторомбической ($5.52 \leq 5 + \delta \leq 5.47$) к тетрагональной симметрии ($5 + \delta \leq 5.44$), на что указывает наличие только одного рефлекса при углах рассеяния 22.63° и 46.2° . Согласно [9, 10], при увеличении содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдаются аналогичные структурные переходы: тетрагональная ($5 + \delta \leq 5.4$) \leftrightarrow орторомбическая ($5.4 < 5 + \delta < 5.75$) \leftrightarrow тетрагональная ($5 + \delta \geq 5.75$) симметрия. Параметры элементарных ячеек $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с содержанием кислорода ($5 + \delta$) в интервале 5.52–5.44, уточненные методом Ритвелда, приведены в табл. 2. Результаты *in situ* рентгенографических исследований для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ хорошо согласуются с данными дифференциального термического анализа (ДТА). На кривой ДТА для кобальтата $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ на воздухе при 738 K был зафиксирован эндотермический пик, указывающий на фа-

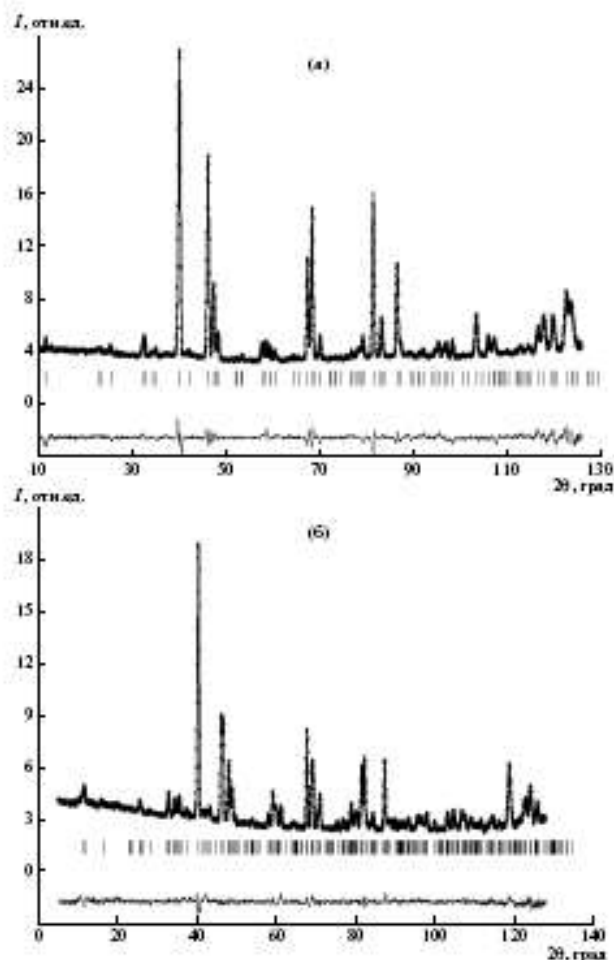


Рис. 2. Нейтроннографические данные для $LnBaCo_2O_{5.5}$, обработанные по методу Ритвица: $Ln = Nd$ (а) и $Ln = Tb$ (б). Точка — данные эксперимента, сплошная красная линия — теоретический спектр, сплошная синяя линия — разность эксперимента и теоретического данных.

зонный переход первого рода. Аналогичные результаты были получены для образцов $LnBaCo_2O_{5.5}$, где $Ln = Sm$ и Eu . Температуры фазовых переходов ($O-T$), определенные методом ДТА, представлены в табл. 1.

Для определения линейных коэффициентов термического расширения порошки оксидов $LnBaCo_2O_{5.5}$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Y$) были спрессованы в бруски размером $2 \times 2 \times 15$ мм и спечены при 1473 К на воздухе в течение 15 ч. Относитель-

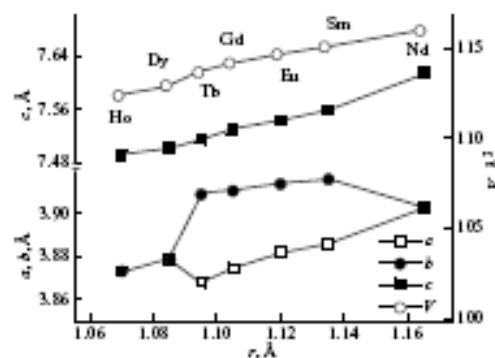


Рис. 3. Зависимости параметров и объема элементарных ячеек $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от радиуса иона лантаноида.

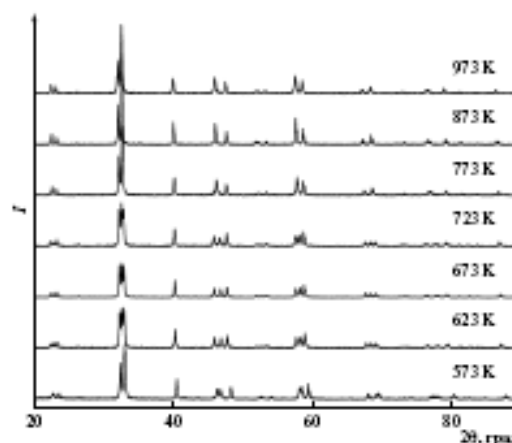


Рис. 4. Рентгенографические данные (полюс) для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм.

ная плотность керамических брусков составляла не менее 90% от теоретически возможной. Зависимости относительного линейного расширения $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе, полученные в режиме нагрева и охлаждения, полностью совпадают (рис. 5). Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из dilatометрических данных, приведены в табл. 1. Величина КТР

уменьшается в ряду Nd–Y. Наблюдаемое изменение размеров образцов связано с воздействием двух факторов — термического и химического. Воздействие температуры, как правило, приводит к линейному относительному удлинению образцов. Это подтверждается линейным участком зависимости (см. врезку на рис. 5) в области температур 300–530 К, на котором содержание кислорода практически неизменно (см. рис. 1). Дальнейшее

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в интервале $573 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}$ на воздухе

$T, \text{ K}$	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, (\text{ \AA})^3$	$5+\delta$	$R_{\text{Вт}}$	$R_{\text{р}}$	$R_{\text{ср}}$
573	Ромбо	3.870(1)	7.818(1)	7.517(1)	227.46(2)	5.52	3.29	26.0	24.4
623		3.867(1)	7.880(2)	7.598(3)	231.57(2)	5.51	2.31	21.4	24.53
673		3.871(1)	7.890(1)	7.604(1)	232.29(1)	5.50	2.92	17.9	12.83
723		3.875(2)	7.886(1)	7.605(1)	232.45(1)	5.47	2.41	21.7	24.48
773	Р4/ммс	3.917(1)	—	7.615(1)	116.89(2)	5.44	1.06	23.9	24.53
873		3.929(1)	—	7.613(2)	117.55(1)	5.36	1.35	23.8	25.58
973		3.935(1)	—	7.635(1)	118.27(1)	5.27	1.65	22.5	24.68

повышение температуры приводит к заметному изменению содержания кислорода (рис. 1). Таким образом, относительное удлинение складывается из двух составляющих. Если предположить, что термически составляющая и при более высоких температурах имеет тот же линейный характер, то из общей зависимости можно вычитать химическую составляющую, так называемое химическое расширение (рис. 6). Видно, что природа РЗЭ оказывает существенное влияние на характер зависимостей. Наличие перегибов на зависимостях

для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ можно связать с происходящими в них структурными переходами из "122"- в "112"-фазы, которые не наблюдаются для неодим-содержащего образца. Для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ зависимость существенно отличается, так и способ описания его кристаллической структуры (ячейка $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$) [7, 8].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00620) и Министерства образования и науки РФ в рамках фе-

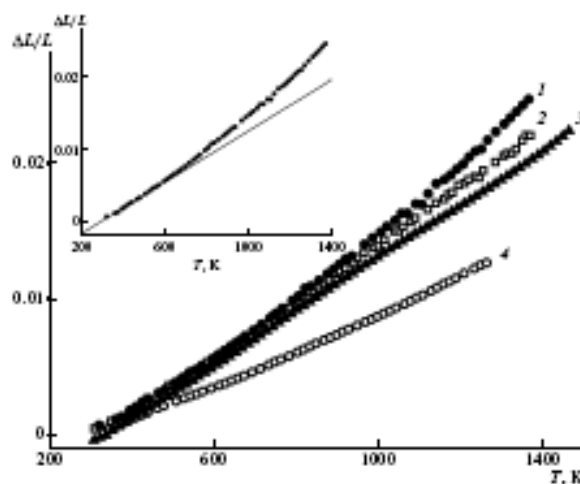


Рис. 5. Зависимость относительного линейного расширения $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры на воздухе; $\text{Ln} = \text{Nd}$ (2), Sm (3), Gd (4), Y (6). На графике точки – общее относительное изменение размера образца $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, прямая – термическая составляющая

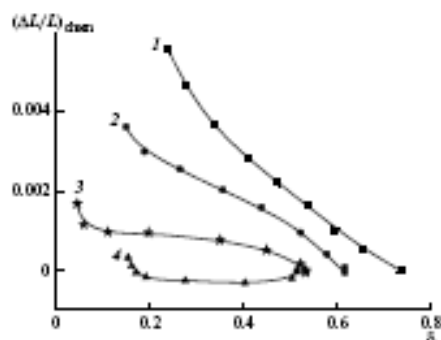


Рис. 6. Зависимости относительного расширения $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ от кислородной нестехиометрии; 1–4 – см. рис. 5.

деральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maizumi A., Martín C., Pellgrin D. et al. // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. P. 247.
2. Kim J.-H., Moonbren A. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. No 4. B385.
3. Anderson P.S., Kirk C.A., Kevlahan J. et al. // *Solid State Sci.* 2005. V. 7. P. 1149.
4. Akchoni D., Unde Y. // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 156. P. 355.
5. Aurelio G., Curiale J., Sanchez R.D. // *J. Phys. B.* 2006. V. 384. P. 106.
6. Babitskiy V., Kozlov V., Mitroshina A. et al. // *J. Magnet. and Magnet. Mat.* 2009. V. 321. P. 429.
7. Zhang X., Hao H., He Q., Hu X. // *J. Phys. B.* 2007. V. 394. P. 118.
8. Zhang X., Hao H., Hu X. // *Ibid.* 2008. V. 403. P. 3406.
9. Freire C., Castro A., Carillo A.E. et al. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 5439.
10. Prolong V., Colpaert V., Hebert S. et al. // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 1879.
11. Martín C., Maizumi A., Pellgrin D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. No 10. P. 1421.
12. Chavez E., Mueller M., Moggi L., Castro A. // *J. Phys.* 2009. V. 167. P. 012043.
13. Zou C., Liu X., Yi C. et al. // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. P. 193.
14. Zhou Q., He T., Ji Y. // *Ibid.* 2008. V. 185. P. 754.
15. Tarascon A., Peña-Martínez J., Marrero-López D. et al. // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. No 40. P. 2372.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
«УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

« 25 » апреля 2011 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) зав. кафедрой
аналитической химии Неудачина Людмила Константиновна
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев статью L.Yu. Gavrilova, T.V. Aksenova, N.E. Volkova, A.S. Podzorova,
V.A. Cherepanov Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln-Ba-Co-O
(Ln=Nd, Sm) system (5 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зав. кафедрой аналитической химии _____ Л.К. Неудачина
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин
(подпись)



Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems

L.Ya. Gavrilova, T.V. Aksenova, N.E. Volkova, A.S. Podzorova, V.A. Cherepanov*

Q1 Department of Chemistry, Oral State University, Ekaterinburg, Russia

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 March 2011
Received in revised form
3 June 2011
Accepted 6 June 2011

Keywords:
Cobaltates
Phase equilibria
Crystal structure
Oxygen content

ABSTRACT

The phase equilibria in the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems were systematically studied at 1100 °C in air. The homogeneity ranges and crystal structure of the solid solutions $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ($0 < x \leq 0.1$ for Ln = Nd and $0 < x \leq 0.3$ for Ln = Sm), $\text{Nd}_{0.5-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ($0.70 \leq y \leq 0.80$), $\text{BaCo}_{0.5-z}\text{Sm}_{0.5-z}\text{O}_{2.5}$ ($0.1 \leq z \leq 0.2$) were determined by X-ray diffraction of quenched samples. The values of oxygen content ($\delta + 0.5$) for slowly cooled $\text{LnBaCo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ (Ln = Nd, Sm) samples were estimated as 5.73 for Ln = Nd, and 5.60 for Ln = Sm. The unit cell parameters were refined using Rietveld full-profile analysis. It was shown that $\text{NdBaCo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ possesses tetragonal structure and $\text{SmBaCo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ orthorhombic structure. The projections of isothermal–isobaric phase diagrams for the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems to the compositional triangle of metallic components were presented.

© 2011 Published by Elsevier Inc.

1. Introduction

Mixed rare earth (Nd, Sm) and barium cobaltates attract significant attention as promising electrode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [1–5]. The state-of-the-art research is mainly devoted to the preparation procedure, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and physicochemical properties of so-called double perovskite phases $\text{LnBaCoO}_{4.5}$ [2–8]. On the contrary the phase equilibria of the Ln–Ba–Co–O systems (Ln = Nd, Sm), that corresponds to a physicochemical basis of every material, have not been systematically studied yet. More or less detailed information is available for the corresponding binary systems.

In both Ln–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems $\text{LnCoO}_{2.5}$ are the only phases formed at 1100 °C in air [9–14]. Both neodymium and samarium cobaltates possess orthorhombically distorted perovskite-type structure [15–17]. So-called Radcliffe–Popper phases $\text{Nd}_2\text{Co}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Nd}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$, where cobalt ions possesses lower oxidation states were prepared in more reducing conditions (lower oxygen partial pressure) [10,18–21].

Two complex oxides $\text{BaCoO}_{3.5}$ and Ba_2CoO_4 were described in the Ba–Co–O system earlier [22–25] existing in air at 1100 °C. Although there are a number of other phases in this system obtained at the lower temperature: members of the $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{4n+3}$ homologous series synthesized at 920 °C [26] and members of the

$(\text{Ba}_x\text{Co}_y\text{O}_{2.5})_z$, $(\text{Ba}_x\text{Co}_y\text{O}_{2.5})_2$ series prepared within the temperature range 900–875 °C [27,28].

Complex oxides with general formula Ln_2BaO_4 that possess orthorhombic structure were formed in the Ln–Ba–O systems (Ln = Nd, Sm) [29–32]. It is also known that alkali earth metal oxides can be partially dissolved in the rare earth sesquioxides [33].

In the quaternary $\text{LnCoO}_{2.5}$ – $\text{BaCoO}_{3.5}$ (Ln = Nd, Sm) systems so-called double perovskites $\text{LnBaCoO}_{4.5}$ characterized by the ordering of cations (Ln, Ba) in A-sublattice and possible ordering of vacancies in oxygen sublattice were described earlier [2–8]. Depending on the size of rare earth metal and oxygen content three complex oxides crystallized either in tetragonal $a_p \times a_p \times 2c_p$ cell (space group $P4/mmm$, so-called “112”-structure), or in orthorhombic $a_p \times 2a_p \times 2c_p$ cell (space group $Pnmm$, so-called “122”-structure), where a_p is the cubic perovskite unit cell parameter. It was shown that double perovskites $\text{LnBaCoO}_{4.5}$ possess orthorhombic structure in vicinity of the value of oxygen content 5.5 (approximately 5.4–5.6), while outside this interval they are crystallized in tetragonal structure [7]. Such behavior is differing from the phase equilibrium in $\text{LaCoO}_{2.5}$ – $\text{BaCoO}_{3.5}$ system [34,35], where a wide range of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3.5}$ solid solutions ($0 \leq x \leq 0.8$) was found at 1100 °C in air.

Khalayev et al. [36] found that partial substitution of neodymium by barium can take place and as a result $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{2.5}$ solid solutions have formed up to $x = 0.3$ at 1200 °C in air. On the contrary no homogeneity ranges had been found in the $\text{SmCoO}_{2.5}$ – $\text{BaCoO}_{3.5}$ cross-section [36].

A new phase with $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{10}$ composition, prepared by solid state reaction at 1300 K in flowing oxygen for 2 weeks was reported by Siwen and Yufang [37]. Gilie et al. [38] could not

* Corresponding author.

E-mail address: Valentin.Cherepanov@osu.ru (V.A. Cherepanov).

obtain single phase sample with $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ nominal composition at approximately same conditions but suggested that true composition was probably close to $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (where $\delta \approx 1$).

This paper focuses on the phase equilibria in the In-Ba-Co-O ($\text{In}=\text{Nd, Sm}$) systems at 1100 °C in air and the crystal structure of intermediate phases. Since crystal structure of the double perovskites $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ strongly depends on the oxygen content the changes of δ as a function of temperature were measured.

2. Experimental

The samples were prepared using a conventional ceramic route and glycine nitrate technique. In both methods rare earth oxides Nd_2O_3 and Sm_2O_3 (with 99.99% purity), BaCO_3 and Co_2O_3 (both of "pure for analysis" grade) and metallic cobalt were used as starting materials. Metallic cobalt was obtained by reducing of cobalt oxide in the hydrogen flow at 500–600 °C. Before weighing the starting materials (oxides and barium carbonate) were preliminary annealed in order to remove adsorbed gases and water. Solid state synthesis was performed by stages within the temperature range 850–1100 °C in air with intermediate grindings in the agate mortar in alcohol media. According to the glycine nitrate technique rare earth oxides, barium carbonate and metallic cobalt taken in appropriate ratio were dissolved in nitric acid, then glycine in the amount needed for a complete reduction of nitrate ions was added. Following heating initiated to the formation of viscous gel that subsequently transformed to brown powder. Finally this powder was annealed at 1100 °C during 120–240 h with intermediate grindings. All samples for the phase equilibria study were quenched to room temperature with cooling rate $\sim 500^\circ\text{C}/\text{min}$. The samples of double perovskites $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ for the structural examination were slowly cooled from 1100 °C (cooling rate about 100 K/h) in air.

X-ray diffraction of quenched or slowly cooled powder samples were performed at room temperature using diffractometer DRON-UMI in $\text{Cu-K}\alpha$ radiation with pyrolytic graphite monochromator within the angle range $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ (scan step 0.04° with the exposure time 5–10 s). Powder neutron profiles were measured at the research reactor IVV-2, located near Ekaterinburg, Russia, on the DTA diffractometer. The wavelength employed was 1.5155 Å. The structural parameters were refined by the Rietveld profile method using the Fullprof-2003 package.

The changes of oxygen content in the single phase complex oxides were measured by TGA method (STA 409P, Netzsch GmbH). The samples were placed in the TGA cell heated up to 1100 °C and equilibrated in air at this temperature during 8 h. The measurements performed in the cooling/heating mode (cooling/heating rate 2 K/min) coincide with each other. The absolute values of oxygen content were determined using direct reduction of $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ in hydrogen flow at 1100 °C inside the TGA cell according to the following reaction:



3. Results and discussion

3.1. In-Ba-O system

In order to check a possibility of partial dissolution of barium in Nd_2O_3 and Sm_2O_3 a number of samples with overall formula $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-x}$ within the range $0.05 \leq x \leq 0.6$ were prepared at 1100 °C in air by ceramic and glycine-nitrate techniques.

Table 1

Unit cell parameters and reliability factors R_p , R_w for the $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ ($\text{In}=\text{Nd, Sm}$) solid solutions.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p (%)	R_w (%)	R_p (%)
Nd_{1-x}Ba_xO₃ space group P4/mmm							
0.05	3.828(1)	3.828(1)	5.865(1)	76.16(1)	1.84	1.55	1.71
0.05	3.827(1)	3.827(1)	5.864(1)	76.07(1)	1.40	1.51	1.43
0.1	3.827(1)	3.827(1)	5.861(1)	76.02(2)	1.37	1.41	1.44
Sm_{1-x}Ba_xO₃ space group C2/m							
0.05	14.891(1)	3.828(1)	9.360(1)	469.22(2)	1.27	1.15	1.02
0.1	14.892(1)	3.828(1)	9.355(1)	469.36(1)	3.30	2.45	1.35
0.2	14.873(1)	3.823(1)	9.353(1)	469.05(1)	2.40	2.21	1.37
0.3	14.878(1)	3.823(1)	9.351(1)	467.82(2)	1.52	2.01	1.33

^a Here and in the rest table the reliability factors appears in the Rietveld analysis are: R_p —Rag factor; R_w —structural factor; R_p —profile factor.

According to the results of X-ray diffraction the homogeneity ranges for the $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ solid solutions at studied conditions appears within $0 < x \leq 0.1$ for $\text{In}=\text{Nd}$ and $0 < x \leq 0.3$ for $\text{In}=\text{Sm}$. The samples with larger values of barium content ($0.1 < x \leq 0.6$ for $\text{In}=\text{Nd}$ and $0.3 < x \leq 0.6$ for $\text{In}=\text{Sm}$) consisted of the saturated solid solution ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ or $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$) respectively and In_2BaO_6 . Similarly to the parent rare earth oxide In_2O_3 their solid solution possesses the same crystal structure: $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ crystallized in $P4/mmm$ space group, and $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ —in $C2/m$ sp. gr. The unit cell parameters refined by the Rietveld method are presented in Table 1.

3.2. InCoO_3 – BaCoO_3 system

In order to study the nature of phases existing within the range $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_7$ ($x=0.0$ – 1.0 ; $\text{In}=\text{Nd, Sm}$) the samples of appropriate compositions with the step 0.1 were prepared using standard ceramic and glycine-nitrate techniques. According to the results of XRD the only intermediate phase formed in both systems was $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ ($x=0.5$, $\text{In}=\text{Nd, Sm}$). The samples in the range $0 < x < 0.5$ consisted of InCoO_3 and $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ while in the range $0.5 < x < 1$ $\text{InBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ and BaCoO_3 coexisted. These results for Sm containing system are in good agreement with the conclusions made by Khulyavskiy et al. [36]. However an absence of barium solubility in NdCoO_3 in the present study (at least it has to be much less than 0.1) in contrast to the value of homogeneity range $x=0.3$, reported in [36] is probably caused by the differences in annealing temperatures (1100 °C in present study and 1200 °C in [36]).

The values of oxygen content for the slowly cooled samples at room temperature were estimated from the TGA results as $(5+\delta)=5.73$ for $\text{In}=\text{Nd}$, and $(5+\delta)=5.60$ for $\text{In}=\text{Sm}$. According to the results of XRD analysis $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ was found to be tetragonal (space group: $P4/mmm$), and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ —orthorhombic (Space group: $Pnmm$) that are in good agreement with general relationship between oxygen content and crystal structure presented earlier [7]. Since the tetragonal–orthorhombic transformation associates with the oxygen vacancies ordering the structure of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ was also examined by neutron diffraction analysis. Neutron diffraction pattern of tetragonal $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ is shown in Fig. 1a and XRD pattern for orthorhombic $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6.5}$ —in Fig. 1b. The results of the Rietveld refinement for both samples are presented in Tables 2 and 3.

3.3. $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_7$ system

Since earlier it was reported about the existence of $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_7$ [37,38], we have checked the possibility of $\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_7$ ($\text{In}=\text{Nd, Sm}$) phases formation at 1100 °C in air. Thence the

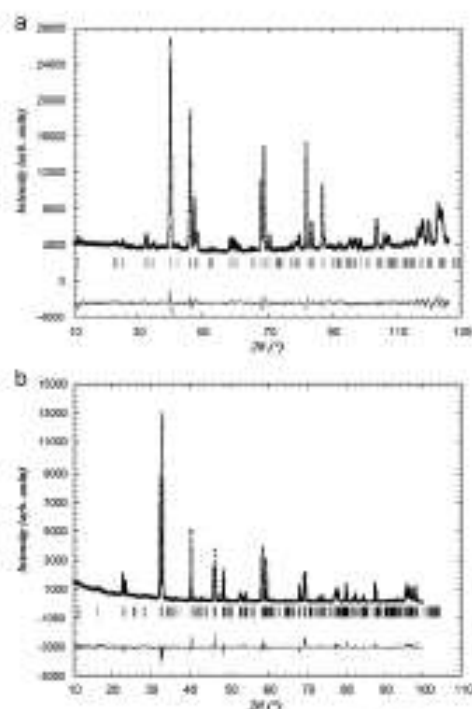


Fig. 1. Neutron diffraction pattern of Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ (a) and XRD pattern of Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ (b). Points represent the experimental data and the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

Table 2
Refined atomic coordinates, unit cell parameters and reliability factors for the Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ oxide.

Space group <i>P6₃/mmc</i> <i>Z</i> = 0.50				
Atom	x	y	z	
Nd	0.5	0.5	0.5	05
Ba	0.5	0.5	0.5	05
Co	0	0	0	025(2)
O1	0	0	0	05
O2	0	0	0	05
O3	0	0	0	05

a = 3.889(1) Å, *b* = 3.889(1) Å, *c* = 3.960(1) Å, *V* = 236.2(2) Å³, (*R*_p) = 0.030, (*R*_w) = 0.035, (*R*_p) = 0.030, (*R*_w) = 0.035.

samples within the composition range 0.5 ≤ *y* ≤ 1.1 with the step 0.05 were prepared using standard ceramic route and glycine-nitrate technique described in Section 2. We failed to obtain Sm_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ as the sample of this nominal composition consisted of Sm_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ and Sm_{0.5}Ba_{0.5}O₃. On the contrary previously unknown phase in the Nd_{1-y}Ba_yCoO₃ series was detected within the composition range 0.7 ≤ *y* ≤ 0.9. The sample prepared by ceramic technique after annealing at 1100 °C during 240 h under

Table 3
Refined atomic coordinates, unit cell parameters and reliability factors for the Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ oxide.

Space group <i>P6₃/mmc</i> <i>Z</i> = 0.50				
Atom	x	y	z	
Nd	0.5	0.5	0.5	05
Ba	0.5	0.5	0.5	05
Co	0	0	0	025(2)
O1	0	0	0	05
O2	0	0	0	05
O3	0	0	0	05
O4	0	0	0	05
O5	0.5	0	0	025(2)
O6	0.5	0	0	025(2)
O7	0	0	0.5	025(2)

a = 3.889(1) Å, *b* = 3.889(1) Å, *c* = 3.960(1) Å, *V* = 236.2(2) Å³, (*R*_p) = 0.030, (*R*_w) = 0.035, (*R*_p) = 0.030, (*R*_w) = 0.035.

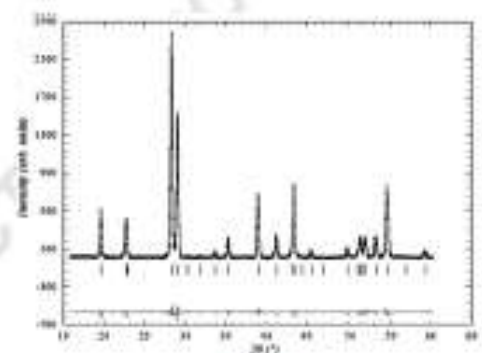


Fig. 2. XRD pattern of Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ (a) oxide. Points represent the experimental data and the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

Table 4
Unit cell parameters and reliability factors for the Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ oxide.

Space group <i>P6₃/mmc</i>							
<i>Z</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>R</i> _p (%)	<i>R</i> _w (%)	<i>R</i> _e (%)
0.5	3.889(1)	3.889(1)	3.960(1)	236.2(2)	0.030	0.035	0.030
0.5	3.889(1)	3.889(1)	3.960(1)	236.2(2)	0.030	0.035	0.030
0.5	3.889(1)	3.889(1)	3.960(1)	236.2(2)	0.030	0.035	0.030

the main phase contained small amount of NdCoO₃ or Nd₂O₃ as impurities. The sample obtained by glycine-nitrate technique after 120 h annealing were single phase. XRD patterns of the single phase Nd_{1-y}Ba_yCoO₃ (0.7 ≤ *y* ≤ 0.9) samples were refined by Rietveld method within a hexagonal structure, *P6₃/mmc* space group. As an example, Fig. 2 illustrates XRD pattern for the Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ oxide and the values of structural parameters for all single phase samples are listed in Table 4.

3.4. Phase equilibria in the (Sn–Ba–Co–O) systems (Sn = Nd, Sm)

According to XRD patterns the samples enriched by (Sn + Ba) relatively to Sn_{1-x}Ba_xCoO₃ in the Sn–Ba–Co–O system contained

some previously unknown phase besides those described above. In order to explain an appearance of unknown phase a number of suppositions can be made. The first one is the possibility of substitution of Ruddlesden-Popper type phases like $(\text{SmLa})_2\text{CoO}_4$. Furthermore Ba_2CoO_4 exists at studied conditions and possible substitution of Ba by Sm could not be excluding. In order to check this possibility a number of samples with nominal composition $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CoO}_4$ with the stoichiometry $x=0.1$ were prepared. None of the samples annealed at 1100°C during more than 200 h become single phase. Another supposition arises from the fact that the radius of samarium ion is much smaller than that of barium ion. Earlier it was shown that relatively small Y^{3+} can substitute Co ion rather than Ba forming $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{4-x}$ [39]. No information concerning existence of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{4-x}$ ($\text{Sm}=\text{Nd}, \text{Sm}$) had been found in the literature. A number of samples with nominal composition corresponding to the formula $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{4-x}$ were prepared for both (Sm and Nd) systems. All samples were equilibrated at 1100°C during 200 h. As a result single phase samples $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{4-x}$ with the range $0.1 \leq x \leq 0.2$ were obtained. All single phase solid solutions possess cubic structure. XRD pattern for the single phase $\text{BaCo}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3.8}$, as an example, is shown in Fig. 3, and unit cell parameters for all single phase samples are listed in Table 5. The sample with $x=0.05$ corresponds to a mixture of two phases: saturated solid solution $\text{BaCo}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{3.95}$ and hexagonal BaCoO_4 . The sample with nominal composition $\text{BaCo}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{4-x}$ consisted of Nd_2BaO_4 , BaCoO_4 and Ba_2CoO_4 .

Overall phase equilibria in the Nd–Ba–Co–O system were analyzed based on the results of XRD of 63 quenched samples, and in the Sm–Ba–Co–O system—on 62 samples. Phase relations at fixed temperature and oxygen pressure in a quaternary system (Nd–Ba–Co–O) can be represented using a tetrahedron. A more convenient planar representation can be obtained using the method of cross-sections. This method, however, is inapplicable to the system under consideration because the oxidation states of cobalt ions that various oxidized phases contain vary at the studied conditions, therefore the compositions of single oxides and the composition of the products do not lie in the same plane. For this reason, we used projection onto the plane of metallic components, an approach often used to represent such systems. In this respect the composition in the phase triangles is represented by the mole fraction of metallic components, for example $\bar{C}_{\text{Co}} = (\text{Co}/(\text{Ba} + \text{Nd} + \text{Co}))$. The oxygen content of condensed phases in each point of a projection is assumed to be equal to the thermodynamically equilibrium value and could not be

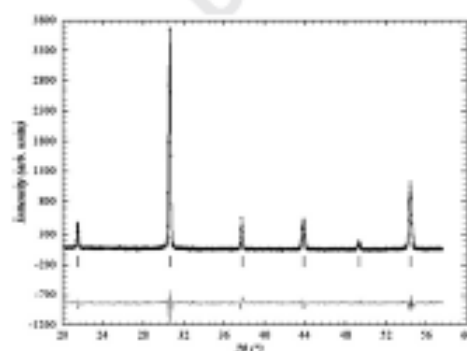


Fig. 3. XRD pattern of $\text{BaCo}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ solid. Points represent the experimental data of the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

Table 5
Unit cell parameters and reliability factors for the $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{4-x}$ solid solutions.

x	a (Å)	V (Å ³)	R_p (%)	R_f (%)	R_w (%)
0.1	4.108(1)	66.30(1)	2.04	1.32	1.64
0.15	4.110(1)	70.31(1)	1.59	1.20	1.76
0.2	4.140(1)	71.01(2)	1.10	1.09	1.64

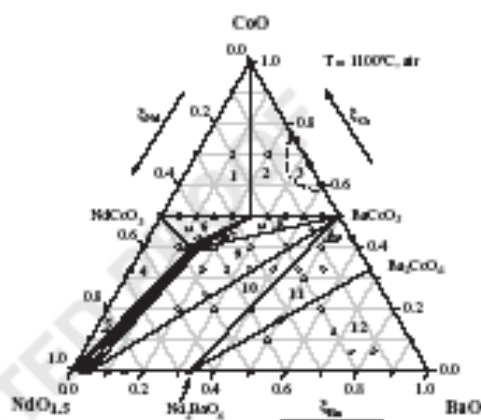


Fig. 4. A projection of isobaric isothermal phase diagrams of the Nd–Ba–Co–O system onto the metallic components triangle ($T=1100^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=0.21$ atm): 1– NdCoO_3 , CoO and $\text{NdBaCoO}_{3.5}$; 2– CoO , $\text{NdBaCoO}_{3.5}$ and BaCoO_3 ; 3– CoO , BaCoO_3 , NdCoO_3 and Nd_2BaO_4 ; 4– NdCoO_3 , Nd_2BaO_4 and BaCoO_3 ; 5– NdCoO_3 , Nd_2BaO_4 and Ba_2CoO_4 ; 6– NdCoO_3 , Nd_2BaO_4 and Ba_2CoO_4 ; 7– $\text{NdBaCoO}_{3.5}$ and BaCoO_3 ; 8– $\text{NdBaCoO}_{3.5}$, $\text{NdBaCoO}_{3.5}$ and BaCoO_3 ; 9– $\text{NdBaCoO}_{3.5}$, $\text{NdBaCoO}_{3.5}$ and BaCoO_3 ; 10– BaCoO_3 , Nd_2BaO_4 and Ba_2CoO_4 ; 11– BaCoO_3 , Nd_2BaO_4 and Ba_2CoO_4 ; 12– $\text{NdBaCoO}_{3.5}$, BaCoO_3 and Ba_2CoO_4 .

calculated from the composition triangle. The compositions of the samples taken into account are represented as points in the phase diagrams (Figs. 4 and 5). As a result the phase triangle for the Nd–Ba–Co–O system was divided into 12 fields (Fig. 4) and for the Sm–Ba–Co–O system—into 13 fields (Fig. 5).

It should be noted that similarly to the Ba–Ba–Co–O system [34,35] the melt regions (field 3 in Figs. 4 and 5) were detected in the vicinity of cobalt oxide content approximately 60–80% at CoO – BaO side for both Nd–Ba–Co–O and Sm–Ba–Co–O systems. Since no systematic study of melt regions has been performed in the present work these fields are shown schematically in the phase triangles.

4. Conclusion

The systematic study of phase equilibria in the Nd–Ba–Co–O and Sm–Ba–Co–O systems show the similarity in the compositional range $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Ba}} + n_{\text{Nd}}) \geq 1$. In both systems the formation of so-called double perovskite $(\text{BaLa})\text{Co}_2\text{O}_{7.5}$ takes place. However the difference in oxygen content in these complex oxides leads to the different crystal structure—tetragonal (space group $P4_2/mnm$) for $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{7.5}$ and orthorhombic (space group $Pnmm$) for $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{7.5}$. The phase equilibria in the compositional range $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Ba}} + n_{\text{Nd}}) < 1$ differ significantly. The formation of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_{7.5}$ solid solution within the composition range $0.7 \leq x \leq 0.8$ was detected in neodymium containing system and single phase $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{4-x}$ solid solutions were found to be

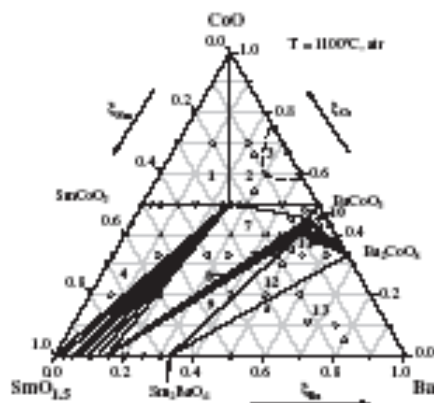


Fig. 3. A projection of isobaric isothermal phase diagram of the Sm-Ba-Co-O system to the metal components triangle at $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 0.1\text{ MPa}$: 1-SmCoO₃, CoO and SmBaCoO₃; 2-CoO, SmBaCoO₃ and BaCoO₃; 3-met., 4-Sm₂O₃, SmCoO₃ and SmBaCoO₃; 5-SmBaCoO₃ and Sm₂O₃; 6-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 7-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 8-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 9-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 10-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 11-BaO, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 12-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃; 13-Sm₂O₃, BaCoO₃ and SmBaCoO₃.

stable within the range $0.1 \leq x \leq 0.2$ for the samarium containing system. Although the difference in the value of ionic radii of neodymium and samarium ions is not very large ($\Delta r = 0.03 \text{ \AA}$ [40]) they reveal different character of phase relations. Even their simple oxides crystallized in different space groups and homogeneity ranges of barium oxide solubility vary significantly ($0 < x \leq 0.1$ for Nd and $0 < x \leq 0.3$ for Sm).

Acknowledgments

This work was financially supported in parts by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 09-03-00620) and the Ministry for Education and Science of the Russian Federation within the Federal Target Program "Research and Teaching Staff of Innovative Russia for 2009–2013".

References

- [1] S.V. Topik, V.V. Kharenko, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1087–1090.
- [2] W. Zhou, T. He, Y. J. *J. Power Sources* 190 (2009) 754–758.

- [3] S. Chaves, M. Morales, L. Magri, A. Garsia, *J. Appl. Phys. Conf. Ser.* 167 (2009) 012049.
- [4] J.H. Kim, Y. Kim, P.A.Q. Haq, W. Zhou, *J. Power Sources* 194 (2009) 704–711.
- [5] J.-H. Kim, A. Mathias, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B935–B940.
- [6] A. Magri, C. Martin, D. Pellegrini, N. Nguyen, S. Kozma, *J. Solid State Chem.* 162 (1998) 267–280.
- [7] P.S. Anderson, G.A. Kirk, J. Kinsinger, D.M. Povey, A.R. West, *Solid State Sol.* 7 (2005) 1149–1156.
- [8] N.V. Anisimova, L. Ya. D.S. Gavrilova, V.I. Sorokina, V.I. Voronin, V.A. Chervakov, *Russ. J. Phys. Chem. A* 85 (2011) 427–432.
- [9] A.R. Petrov, A.V. Kopylov, V.M. Zhukovskii, V.A. Chervakov, G.E. Nedolzhina, *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (1991) 1150–1154.
- [10] A.R. Petrov, V.A. Chervakov, A.V. Zapev, V.M. Zhukovskii, *J. Solid State Chem.* 77 (1998) 1–14.
- [11] A.V. Kopylov, A.R. Petrov, *Inorg. Mater.* 19 (1983) 1732–1735.
- [12] A.V. Kopylov, A.R. Petrov, V.M. Zhukovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (1993) 2048–2053.
- [13] A.V. Kopylov, A.R. Petrov, L.W. Radtsig, *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (1993) 2059–2062.
- [14] A.V. Kopylov, A.R. Petrov, L.V. Radtsig, *Inorg. Mater.* 30 (1994) 116–120.
- [15] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmeyer, *J. Solid State Chem.* 9 (1984) 202–208.
- [16] K. Harada, K. Inagaki, *High Temperature High Pressure* 15 (1983) 689–704.
- [17] J.-F. Gasiot, J.-M. Gasiot, K. Inagaki, J. Gasiot, K. Harada, A. Kozawa, *High Temp. Sci.* 13 (1980) 311–316.
- [18] K. Inagaki, *J. Solid State Chem.* 36 (1980) 241–243.
- [19] K. Inagaki, *J. Solid State Chem.* 107 (1990) 235–240.
- [20] A. Gasiot, M. Pouchard, G.C. Harada, *J. Solid State Chem.* 101 (2002) 46–55.
- [21] M.V. Kopylov, L. V. Gavrilova, S.S. Khramov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 24 (1979) 1171–1174.
- [22] V.A. Gerasimov, L.S. Shalagin, *Isr. J. Chem.* 14 (1972) 55–60.
- [23] O.V. Gerasimov, M.V. Kopylov, G.S. Khramov, M.A. Tikhonov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 35 (1990) 44–46.
- [24] A.J. Jacobson, J.L. Hutchison, *J. Solid State Chem.* 35 (1980) 135–140.
- [25] K. Inagaki, M. Pouchard, A. Vegas, J.M. González-Gallert, *Solid State Sol.* 2 (2002) 57–66.
- [26] K. Inagaki, M. Pouchard, J.M. González-Gallert, *J. Solid State Chem.* 142 (1998) 419–427.
- [27] K. Inagaki, M. Pouchard, J.M. González-Gallert, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2723–2735.
- [28] J.M. González-Gallert, K. Inagaki, M.L. Kozl, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 320–326.
- [29] H. Kishiyama, H. Ogino, M. Nakamura, H. Yamamura, T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 62 (1995) 583–586.
- [30] Q. Zhang, X. Xiang, Y. Wen, C. Zhang, W. Scales, L. Jing, X. Shen, *J. Alloy Compd.* 302 (1999) 77–80.
- [31] K. Sakai, O.M. Sreedharan, *J. Alloy Compd.* 236 (1995) 151–154.
- [32] Z. Valievskaya, A.L. Voshch, M.L. Kozha, I.A. Uspenskaya, *J. Alloy Compd.* (2008) 257–259–260–261 (2008) 257–259.
- [33] K.I. Pechen, N.I. Shchegolev, Oxygen compounds of rare earth elements, *Reference Book*, Metallurgiz, Moscow, 1986 (in Russian).
- [34] V.A. Chervakov, L.W. Gavrilova, S.A. Filonova, M.V. Tikhonov, V.I. Voronin, *Mater. Res. Bull.* 36 (1999) 893–895.
- [35] V.A. Chervakov, L.W. Gavrilova, L.V. Radtsig, V.I. Voronin, M.V. Tikhonov, G.A. Radtsig, *Isr. J. Chem.* 4 (1999) 109–115.
- [36] D.D. Malysin, A.R. Sazonov, I.D. Tsvetkovskii, K. Symonov, H. Symonov, *Inorg. Mater.* 36 (2000) 1050–1056.
- [37] L. Szwed, K. Yufang, *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 286–288.
- [38] L. Gilje, J. Hadermann, M. Herwig, A. Magri, C. Martin, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6231–6237.
- [39] M.V. Lomonosov, S.W. Ikonnikov, A.M. Anisimov, G. Van Borselen, M.V. Antipov, *Solid State Ionics* 179 (2006) B935–B936.
- [40] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A: Cryst. Phys. Diff. Theor. Geo. Crystallogr.* 32 (1976) 751–767.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработана методика синтеза сложнооксидных фаз $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Методами рентгеновской порошковой дифракции и полнопрофильного анализа Ритвелда определены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Получены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от содержания меди в образцах.

Методом дифракции лазерного луча получены кривые распределения частиц по размерам для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$).

Получены зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.4$; 0.6 ; 0.8) от температуры на воздухе. Показано, что содержание кислорода в сложных оксидах $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ уменьшается с ростом температуры и увеличением содержания меди.

Методом высокотемпературной термогравиметрии и кулонометрического титрования получены зависимости кислородной нестехиометрии для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что величина кислородной нестехиометрии возрастает с уменьшением парциального давления кислорода, увеличением температуры и содержания стронция в образцах.

Выполнен анализ дефектной структуры частично замещенных кобальтитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.3) в приближениях квазисвободных и локализованных электронных дефектов. Установлено, что дефектная структура исследованных оксидов при всех использованных температурах и давлениях кислорода одинаково адекватно описывается как моделью статистически распределенных вакансий кислорода с учетом собственного электронного разупорядочения, так и моделью локализованных на неразличимых $3d$ -переходных металлах электронных дефектов. В рамках предложенных моделей вычислены константы равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов точечных дефектов как функции парциального давления кислорода. При анализе дефектной структуры слоистого кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ показано, что массив экспериментальных данных хорошо описывается моделью, учитывающей образование кластеров $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - Ba'_{\text{Ba}})^{\bullet}$ в структуре оксида.

Определены парциальные мольные энтальпии и энтропии процесса растворения кислорода в кристаллической решетке оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при различных величинах кислородной нестехиометрии. Установлено, что увеличение содержания стронция в образцах затрудняет процесс растворения кислорода в кристаллической решетке.

В целом, задачи, поставленные перед настоящим исследованием на третьем этапе, выполнены полностью.

Список литературы

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structure and Magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247–260.
2. Kim J.-H., Manthiram A. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155 № 4. B385–B390.
3. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M., West A.R. Structural characterization of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // Solid State Scien. 2005. V. 7. P. 1149–1156.
4. Frontera C., Coneiro A., Carrilo A.E., Oro-Sole J., Garcia-Minoz J.L. Tailoring oxygen content on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites // Chem Mater. 2005. V. 17. P. 5439–5445.
5. Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Maignan A., Raveau B. Soft chemistry synthesis and characterizations of fully oxidized and reduced $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ phases $\delta=0, 1$ // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1879–1881.
6. Martin C., Maignan A., Pelligui D., Nguyen N., Raveau B. Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ (Ln = Eu, Gd) phases // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 10. P. 1421–1423.
7. Chavez E., Mueller M., Mogni L., Coneiro A. Study of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskite as new material for IT-SOFC // J. Phys. 2009. V. 167. P. 012043.
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. 1976. A. 32. P. 751–767.
9. Kini N.S., Shivashankar S.A., Umarji A.M., Yelon W.B., Malik S.K. Effect of synthesis route on the structure of $\text{Nd}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14-2\delta}$ ($x=0, 1$) system: a neutron diffraction study // Solid State Comm. 2002. V. 122. P. 99–104.
10. Wong-Ng W., Cook L.P., Suh J., Coutts R., Stalick J.K., Levin I., Huang Q. $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ subsolidus equilibria under carbonate-free conditions at $P_{\text{O}_2} = 100$ Pa and at $P_{\text{O}_2} = 21$ kPa // J. of Solid State Chem. 2003. V. 173. P. 476–488.
11. Оллред А., Рохов Е.В. Взаимосвязь электроотрицательности и строения элементов. // Ж. неорган. хим. 1958. Т. 5. № 6. С. 264.
12. Bucher E., Sitte W., Caraman G.B., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Ananyev M.V. Defect equilibria and partial properties of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 3109–3115.
13. Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Petrov A.N., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and modeling of defect structure of $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. № 9-10. P. 2140–2148.

14. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и термодинамика разупорядочения сложных оксидов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me=Ni, Fe). // Тез. Докл. Рос. Науч. Форума “Демидовские чтения на Урале”. 2006. С. 161-162.
15. Зуев А.Ю., Петров А.Н., Вылков А.И., Цветков Д.С. Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$. // Ж. Физ. Хим. 2007. Т. 81. № 1. С. 78-82.
16. Kharton V.V., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Figueiredo F.M., Bashmakov I.A., Marques F.M.B. Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O_3 (M=Ga, Cr, Fe or Ni). IV. Effect of preparation method on oxygen transport in $\text{LaCoO}_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. 2000. V. 138. P. 135-148.
17. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya. Oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$). // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 7. P. 69-76.
18. Химическая термодинамика (экспериментальные исследования): сб. науч. тр. / Московский государственный университет; под ред. чл.-кор. АН СССР Я.И. Герасимова, проф. П.А. Акишина. М.: МГУ, 1984. стр. 79.
19. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 359 с.
20. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир. 1988. ч.1. 558 с., ч. 2. 336 с.

Приложение А

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

РЕГИСТРАЦИЯ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

Цель работы: получение импедансных диаграмм реального объекта, изучение спектров импеданса, подбор эквивалентных схем ячейки.

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной BIMEVOX и Pt-ми электродами.

Порядок выполнения работы:

Измерения проводят на импедансметрах «Z-2000», «Z-3000X», «Z-500PX» в интервале частот: 2 МГц - 1 Гц для «Z-2000», 3 МГц - 1 Гц для «Z-3000X», 0.5 МГц - 1 Гц для «Z-500PX» по двухэлектродной схеме. Скорость измерения максимальная, количество точек – 44. Диапазон ток-сопротивление определяется составом образца и подбирается экспериментально.

Каждый из используемых импедансметров (рис. А1, прибор «Z-500PX» в качестве примера) представляет собой сложное электронное устройство. В состав прибора входит процессор обработки сигнала, два канала АЦП, цифровой генератор синусоидального напряжения, электрометрический усилитель потенциала (напряжения), преобразователь ток-напряжение, селектор "типа работы" (выбор типа обратной связи, а также коммутация входных сигналов – с внутреннего предусилителя-потенциостата или внешнего), усилитель мощности выходного напряжения, преобразователь USB интерфейса (рис. А2).

Принцип работы прибора основан на инверторе, входными сигналами которого являются генератор синусоидального напряжения и сигнал обратной связи по напряжению. Электрометр потенциала (напряжения) и преобразователь ток-напряжение усиливают соответствующие сигналы и подают их на селектор "типа работы" и входы АЦП. Полученные сигналы тока и приложенного напряжения обрабатываются и из анализа сдвига фаз этих сигналов и отношения их амплитуд рассчитываются величины действительной и мнимой части импеданса исследуемого образца, которые затем могут быть пересчитаны в активное сопротивление и емкость этого образца.

На передней панели прибора находятся разъемы для подключения подводящих измерительных проводов и заземления, индикатор включения питания "Power"; на задней панели – кнопка и разъем включения в сеть 220 В, вентиляторы охлаждения, сетевой

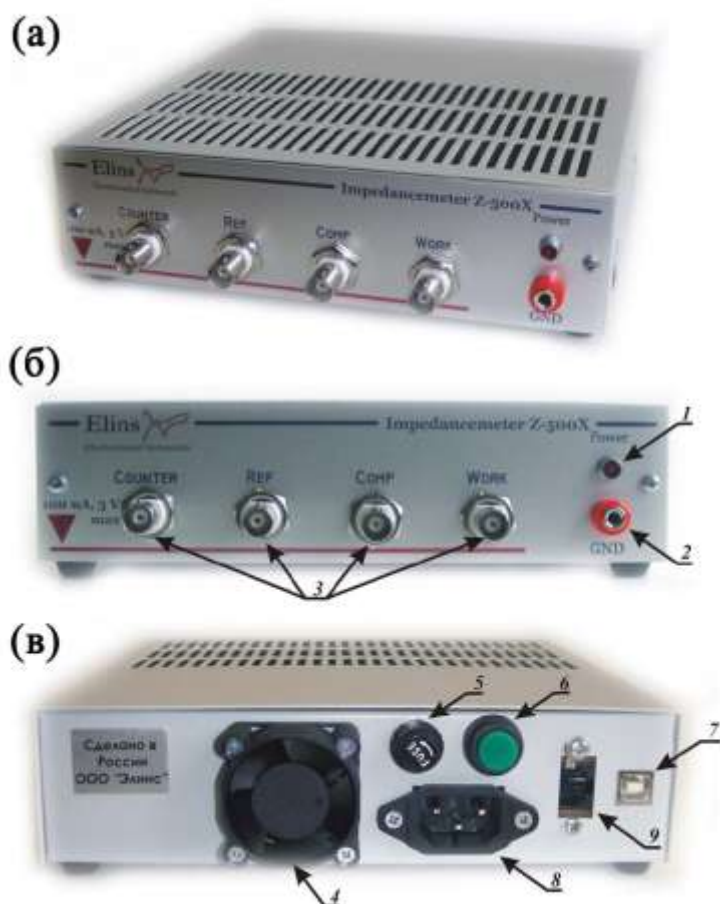


Рис. А1. Импедансметр «Z-500PX»: (а) – внешний вид прибора, (б) – передняя панель, (в) – задняя панель. Обозначения: 1 – индикатор питания, 2 – разъем заземления и экранирования, 3 – разъемы подключения электродов, 4 – вентилятор охлаждения, 5 – гнездо предохранителя, 6 – кнопка включения питания, 7 – разъем USB, 8 – разъем питания (220 В), 9 – разъем подключения дополнительного модуля

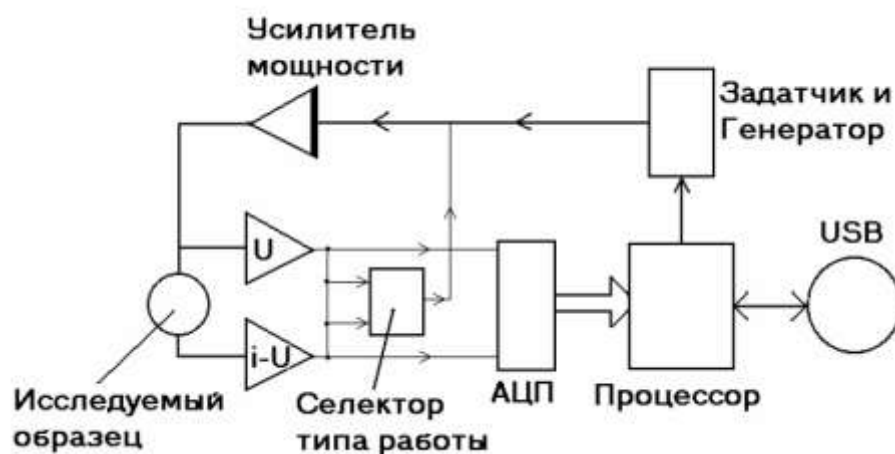


Рис. А2. Структурная схема импедансметра

предохранитель, разъем подключения внешнего предусилителя и разъем USB. Подключение прибора к ПК осуществляется через шину USB персонального компьютера.

Перед проверкой прибора необходимо установить на персональный компьютер (ПК) программу управления (ZPack_s – базовая версия программы, поставляемая в комплекте с прибором на компакт-диске), соединить прибор кабелем с ПК, заземлить и подключить к сети переменного тока. Для включения прибора необходимо нажать кнопку питания на задней панели.

Программа ZPack_s, поставляемая в комплекте с прибором, предназначена для полного управления работой с ним. Запуск рабочей программы осуществляется двойным нажатием левой кнопки мыши на расположенную на рабочем столе иконку программы, либо запуском файла ZPack_s.exe. После запуска на рабочем столе появляется окно, вверху которого находятся меню **«Файл»** и **«Установки»**; ниже расположены поля **«Данные импеданс»**, **«Данные потенциостат»**, **«Управление»**, **«Диаграмма»**, **«Параметры»**, **«Сообщения»** и диаграмма вывода сигналов переменного тока и напряжения.

В поле **«Данные импеданс»** отображаются текущие величины действительной (Re) и мнимой (Im) составляющих импеданса, частота и продолжительность измерения.

В случае использования поляризации постоянным током активируется поле **«Данные потенциостат»**. В этом окне выводятся величины напряжения, тока и длительности установления постоянноточковых величин при наложении на исследуемую систему постоянноточкового сигнала.

В поле **«Управление»** находятся кнопки запуска (*“Start”*) и остановки (*“Stop”*) измерений импедансного спектра.

Для вывода графической информации при проведении измерений можно воспользоваться полем **«Диаграмма»**, в котором следует выбрать необходимый тип визуализации измеренных данных.

В поле **«Параметры»** задаются нижний и верхний частотные пределы измерения, количество точек и амплитуда выходного сигнала переменного тока подаваемого на измеряемую ячейку. Максимальное количество точек в одном спектре составляет 10000.

Поле **«Сообщения»** отображает информацию о статусе работы прибора: состояние соединения прибора с ПК, статус измерения наличие ошибок.

На диаграмме вывода сигналов графически отображаются реальные сигналы переменного тока (зеленый) и напряжения (красный), на исследуемом объекте (один период переменного сигнала). Установка отображения исходных сигналов происходит в том случае, когда отмечено поле **“Входные сигналы”** в меню диаграмма основного окна программы. Настоятельно рекомендуется отслеживать состояние входных сигналов на предмет

искажений синусоидального сигнала, как по току, так и по напряжению, а также наличие помех. Это может помочь выбрать наиболее подходящую и корректную амплитуду переменного сигнала и диапазон ток-сопротивление.

Примечание:

В качестве параметров измеряемого диапазона частот вводятся максимальная и минимальная частоты. Прибор начинает измерение от величины, соответствующей стартовой частоте (рекомендуется, начинать и с более высоких частот в сторону более низких). Промежуточные частоты программа выбирает исходя из количества точек так, чтобы отношение двух соседних частот друг к другу было одинаковым для всех точек спектра.

На низких частотах (ниже 0.6 Гц) точки могут повторяться, что является нормальным режимом работы прибора и связано с тем, что минимальный интервал между соседними частотами составляет 0.0148 Гц (т.е. прибор выбирает ближайшую частоту из ряда 0.0148 ; 0.0148×2 ; 0.0148×3 и т.д. до максимальной рабочей частоты).

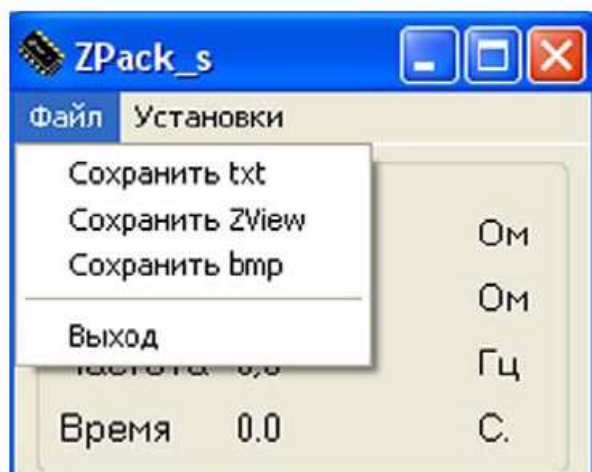


Рис. А3. Меню «Файл»

Таким образом, на высоких частотах точность задания частоты определяется лишь точностью внутреннего тактового генератора прибора, что составляет погрешность не более 0.003%, а на низких частотах – шагом деления частоты тактового генератора (0.0148 Гц, хотя сама частота 0.0148 Гц в этом случае по прежнему определена тактовым генератором прибора).

При активации меню «Файл» (рис. А3) появляется возможность сохранения результатов эксперимента. В этом меню имеются 4 опции: «Сохранить txt», «Сохранить ZView», «Сохранить bmp» и «Выход».

- Выбор опции «**Сохранить txt**» вызовет диалоговое окно сохранения измеренных данных в текстовом формате (в три колонки - частота, действительная часть импеданса, мнимая часть).
- Выбор опции «**Сохранить ZView**» вызовет диалоговое окно сохранения измеренных данных в формате программы “Z-View” фирмы “Solartron”, предназначенной для обработки импедансных спектров.

- Выбор опции «**Сохранить bmp**» позволит сохранить измеренные данные в графическом формате “bmp”. При сохранении результатов измерения в графическом режиме вид сохраненного файла будет определяться выбором видом диаграммы в поле «**Диаграмма**».
- При выборе опции «**Выход**» произойдет выход и закрытие программы без сохранения данных, если они не были предварительно сохранены.

В меню «**Установки**» (рис. А4) имеются 3 опции: «*Настройки*», «*Калибровки*» и «*Дополнительная информация*». При выборе опции «*Настройки*» появляется окно установки дополнительных параметров эксперимента (рис. А5). В этом окне можно включить **поляризацию** постоянным током и выбрать точность регистрации данных (усреднение в каждой точке). При регистрации данных по одной точке прибор обеспечивает базовую точность (и максимальное быстродействие согласно Таблице 2 – “быстродействие прибора”), достаточную для большинства измерений, более высокие степени усреднения данных (по результатам дополнительных измерений одной точки - частоты) могут потребоваться при наличии сильных внешних помех или при необходимости повысить точность измерений.

При активации **поляризации** (необходимо установить галочку в поле с надписью «*Включить поляризацию*») появляются дополнительные опции управления прибором. Пользователь может задать постоянное поляризующее напряжение (потенциал) в пределах ± 2 В с точностью $\pm 0,2$ мВ.

Прибор «**Z-500PX**» позволяет проводить измерения при постоянноточковой поляризации двумя способами: задать фиксированное выходное напряжение (потенциал) либо измерить ЭДС образца и задать постоянное выходное напряжение (потенциал) равным ему по истечении времени установления. В первом случае во время измерения можно более точно настроить выходное напряжение (потенциал) с помощью регулятора тонкой настройки. Метод измерения “установить напряжение равное ЭДС образца” можно использовать для измерения ЭДС исследуемого образца путем задания времени установления большего чем потребуется для измерения ЭДС и, остановив эксперимент, до перехода к измерению частотного спектра (после измерения ЭДС прибор в этом режиме установит выходное напряжение равное ЭДС и начнет измерять годограф импеданса в том случае, если он не будет принудительно остановлен). Постоянноточковые параметры эксперимента выводятся в меню “Потенциостат” основного окна программы.

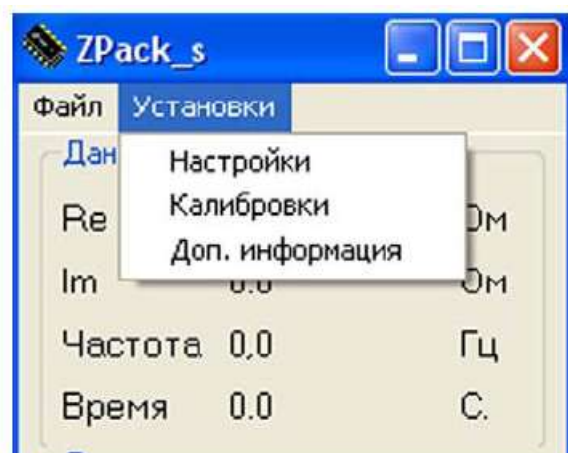


Рис. А4. Меню «Установки»

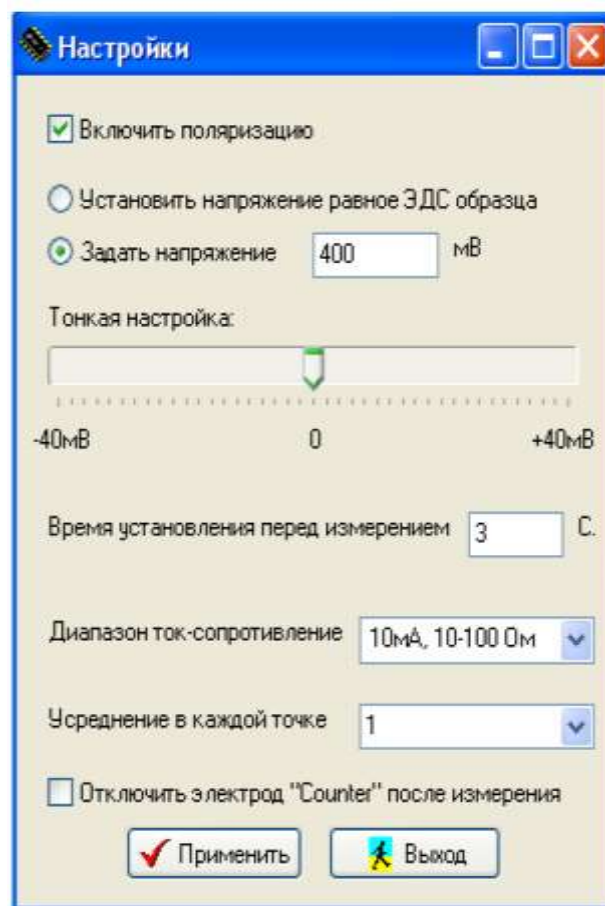


Рис. А5. Окно «Настройки»

Меню «*Время установления перед измерением*» предназначено для ввода времени установления постоянного поляризующего тока, текущего через образец (либо для измерения ЭДС образца). По истечении этого времени прибор переходит к измерению частотного спектра, считая постоянный ток и напряжение на образце установившимися.

Опция «*Отключить электрод Counter после измерения*» позволяет остановить эксперимент двумя способами. При отмеченной опции прибор после завершения эксперимента отключится от измеряемого объекта. При отсутствии же выбора этой опции отключение электрода «Counter» после завершения эксперимента произведено не будет, и исследуемый объект останется под тем же напряжением (потенциалом), при котором он находился непосредственно перед отключением (при последнем текущем значении, выведенном в поле данных потенциостата управляющей программы).

Последней опцией меню «Установки» является вызов окна параметров измерения импеданса: «*Дополнительная информация*» (рис. А6). В дополнительных параметрах находится таблица, в которой по ходу измерения спектра импеданса выводятся значения следующих величин:

Частота, Гц – частота переменного сигнала;

|Z|, Ом – модуль импеданса;

Re, Ом – действительная составляющая импеданса;

Im, Ом – мнимая составляющая импеданса;

Фаза, Грд – сдвиг фазы между током и напряжением переменного сигнала;

t изм, с – продолжительность измерения одной точки;

Усиление – ступень усиления предусилителя АЦП (может быть полезен при выявлении причин «нестыковки» участков годографа и запаса усиления сигнала) от 0 до 5 по повышению усиления;

С посл, мкФ – емкость в пересчете на последовательное соединение сопротивления с емкостью (расчет по последовательной схеме). Соответствующей величиной сопротивления при этом является величина действительной части Re;

R пар, Ом – сопротивление в пересчете на параллельное соединение емкости с резистором (расчет по параллельной схеме);

С пар, мкФ – емкость в пересчете на параллельное соединение емкости с резистором (расчет по параллельной схеме);

Диап. ток-соп. – диапазон ток-сопротивление.



Частота, Гц	Z , Ом	Re, Ом	Im, Ом	Фаза, Грд	t изм., с	Усиление	С посл, мкФ	R пар, Ом	С пар, мкФ	Диап.ток-соп.
30539	243.37	171.43	172.75	45.22	0.14	1	0.030168	2.65	1.98163568	100-1000 Ом
26561	268.4	189.79	189.78	44.998	0.141	1	0.031574	0.02	-299.59480076	100-1000 Ом
23101	295.43	211.57	206.2	44.264	0.141	1	0.033412	10.6	-0.63323728	100-1000 Ом
20092	324.33	237.09	221.31	43.028	0.14	1	0.035793	30.51	-0.24235188	100-1000 Ом
17475	353.58	265.49	233.52	41.334	0.141	1	0.039001	60.09	-0.13331381	100-1000 Ом
15199	384.16	297.29	243.3	39.297	0.14	2	0.043039	98.18	-0.08729028	100-1000 Ом
13219	413.56	330.72	248.31	36.9	0.141	2	0.048487	144.3	-0.06265197	100-1000 Ом
11498	442.09	365.18	249.17	34.307	0.14	2	0.055552	195.2	-0.04839297	100-1000 Ом

Закреть

Рис. А6. Окно параметров измерения импеданса «Дополнительная информация»

После нажатия на кнопку “Старт” в главном меню программы начинается процедура измерения импедансного спектра и появляется окно, отображающее измеряемый импедансный спектр (рис. А7). После окончания измерения **необходимо сохранить** полученный результат, выбрав необходимый формат сохранения данных, для возможности дальнейшей его обработки (в противном случае данные могут быть потеряны, например, при повторном нажатии кнопки начала измерений). В режимах отображения зависимостей

Im (Re) или Re (Im) программа сама симметризует координаты для отображения годографа импеданса в симметричных координатах.

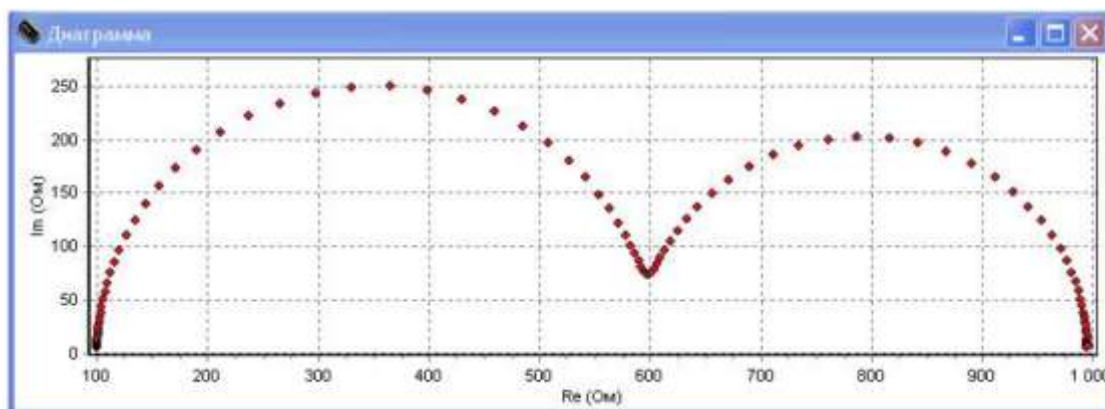


Рис. А7. Отображение зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной

привести к потере или искажению данных ввиду того, что программе необходимо обработать в ходе эксперимента большое количество данных, а так же графическую и цифровую информацию. Для экстренной остановки работы прибора до окончания измерения можно нажать кнопку «Стоп», не дожидаясь автоматической остановки.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяют следующий метод: запускают измерение импеданса с временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливают на частоте 1 кГц (при этом должна быть выставлена опция «не отключать электрод “Counter” после измерения»). После этого прибор оставляют с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. Затем подбирается подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводится измерение.

Оформление результатов работы:

Полученные годографы импеданса обрабатываются с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.), проводится подбор эквивалентной схемы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

РЕГИСТРАЦИЯ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

Цель работы: получение импедансных диаграмм реального объекта при поляризации постоянным током, изучение спектров импеданса, подбор эквивалентных схем ячейки.

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной BIMEVOX и Pt-ми электродами.

Порядок выполнения работы:

Измерения проводят на импедансметрах «Z-2000», «Z-500PX» в интервале частот 0.5 МГц - 14.8 МГц по двухэлектродной схеме. Поляризующее напряжение от 0 до 1700 мВ. Скорость измерения максимальная, количество точек – 30. Диапазон ток-сопротивление определяется составом образца и подбирается экспериментально.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяют следующий метод: запускают измерение импеданса с временем установления 30 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливают на частоте 1 кГц (при этом должна быть выставлена опция «не отключать электрод “Counter” после измерения»). После этого прибор оставляют с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. Затем подбирается подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводится измерение.

Оформление результатов работы:

Полученные годографы импеданса обрабатываются с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.), проводится подбор эквивалентной схемы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Цель работы: Методом пиролиза прекурсора синтезировать ультрадисперсный порошок кобальтита неодима-бария состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Приборы и реактивы:

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1) Оксид неодима Nd_2O_3 | 6) фарфоровая выпарительная чашка; |
| 2) Карбонат бария BaCO_3 | 7) Электроплитка; |
| 3) Азотная кислота 1:3 | 8) стаканчик на 50 мл; |
| 4) Металлический кобальт Co | 9) Алундовый тигель. |
| 5) 10% раствор поливинилового спирта (ПВС); | |

Порядок выполнения работы:

1. По уравнению реакции рассчитать количества Nd_2O_3 , BaCO_3 , Co, азотной кислоты и 10% раствора ПВС требуемые для получения 5 г продукта $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.
2. На аналитических весах взвесить необходимые количества свежепрокалённых Nd_2O_3 ,

BaCO_3 и металлического Co в стаканчиках на 50 мл.

3. В стаканчик с оксидом Nd_2O_3 и металлическим Co добавить азотную кислоту в таком количестве, чтобы она покрыла порошок.
4. Стакан поставить на плитку и, нагревая, постепенно добавлять азотную кислоту небольшими порциями до полного растворения оксида Nd_2O_3 и металлического Co .
5. В стаканчик с BaCO_3 налить воды, чтобы она полностью закрыла порошок и, нагревая на плитке, медленно по каплям добавлять азотную кислоту, каждый раз дожидаясь прекращения вспенивания, до полного растворения карбоната.
6. Объединить полученные растворы и добавить рассчитанное количество 10% раствора ПВС.
7. Хорошо перемешав полученный раствор, перелить его в фарфоровую чашку и поставить на плитку.
8. Выпаривать раствор в чашке досуха и по окончании выпаривания дожидаться завершения пиролиза смеси, не снимая чашку с плитки.
9. Перенести продукт пиролиза в тигель и поставить его в печь на 10 ч при температуре 1000°C .
10. После отжига отобрать пробу порошка для рентгеновского анализа и измерения распределения частиц по радиусам методом лазерной дифракции.

Оформление результатов работы:

По итогам работы необходимо сдать преподавателю отдельную тетрадь на 12 л., в которой кратко законспектировать теорию и ход работы. А также представить полученные рентгенограмму порошка и кривую распределения частиц по радиусам. По результатам работы сделать выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Цель работы: Установить однофазность синтезированного в лабораторной работе №1 оксида, провести индиферирование рентгенограммы оксида, определить параметры кристаллической решётки.

Порядок выполнения работы:

- 1) Открыть файл с дифрактограммой в программе FindPick, кликая мышкой, отметить все пики на рентгенограмме. При этом над каждым пиком должно появиться значение соответствующего ему межплоскостного расстояния (для корректного расчёта

межплоскостных расстояний необходимо в меню «File->Select radiation» выбрать излучение, в котором был снят образец).

2) Нажать на панели инструментов кнопку «d|I», при этом справа возникнет таблица межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей линий. В базе рентгеновских данных открыть карточку искомого оксида и сравнить экспериментальные межплоскостные расстояния и интенсивности линий с табличными. Сделать вывод о фазовом составе образца. В случае однофазности образца провести индентификацию рентгенограммы и уточнение параметров решётки. При наличии на рентгенограмме линии примесных фаз, используя картотеку, определить природу этих фаз.

3) Для индирования рентгенограммы полученный список $\{d_i, I_i\}$ нужно сохранить в файл командой «Save Pattern As...» в меню «File».

4) У сохранённого файла с массивом $\{d_i, I_i\}$ необходимо сменить расширение с «.std» на «.dat».

5) Открыть полученный файл «имя.dat». В первой строке файла перед массивом данных записать химическую формулу исследуемого оксида, во второй строке служебную информацию: 1.54056 0.0 –3 (все цифры набираются через пробел), далее идёт массив $\{d_i, I_i\}$.

б) Запустить файл «McMaille.exe», в появившемся окне записать имя файла без расширения и дождаться окончания расчёта. По окончании работы результаты будут записаны в файл «имя.imr».

7) Открыть файл результатов и выписать сингонию и параметры предполагаемой элементарной ячейки.

8) Далее необходимо приготовить данные для программы Celref, чтобы провести более точный расчёт параметров ячейки. Для этого запустить конвертер данных «ConvX.exe», задать параметры как показано на рис. А8. В окне «Selec Files» указать путь к файлу с дифракционными данными, после чего нажать кнопку «Do that convert thang!»



Рис. А8. Вид окна программы конвертации данных «ConvX»

- 9) Загрузить программу Celref, кликнув по файлу «celref3.exe», зайти в меню «File – Open – Profile file – CPI Format» и загрузить рентгенограмму в формате «.cpi», полученную в результате конвертации исходного файла.
- 10) Во вкладке «Measured reflections» нажать кнопку «Diagram», с тем, чтобы задать положения рефлексов для дальнейшего расчёта.
- 11) В открывшемся окне нажать кнопку «Search», при этом автоматически на диаграмме будут определены рефлексy.
- 12) После этого перейти во вкладку «Initial cell parameters», выбрать предполагаемую сингонию (предварительно определена в программе McMaille), задать пространственную группу и исходные параметры ячейки. Нажать кнопку «Calc», при этом под экспериментальной рентгенограммой с обозначенными положениями рефлексов возникнут расчётные положения рефлексов.
- 13) Перейти во вкладку «Selection of the reflections», выбрать «Mode 2», и щёлкая сначала на экспериментальный пик, а затем на расчётный, задать соответствие между ними.
- 14) Перейти во вкладку «Cell refinement» и нажать на кнопку с изображением калькулятора, при этом методом наименьших квадратов будут подобраны такие параметры ячейки, чтобы позиции рефлексов на расчётной рентгенограмме соответствовали таковым на экспериментальной.
- 15) Сохранить результаты уточнения параметров ячейки кнопкой «Edit the refinement report».
- 16) Выписать уточнённые параметры ячейки из сохранённого файла и сравнить с табличными.

Оформление результатов работы:

По итогам работы необходимо сдать преподавателю отдельную тетрадь на 12 л., в которой кратко законспектировать теорию и ход работы. А также представить полученные дифрактограммы и уточнённые параметры ячейки. По результатам работы сделать выводы.